



UNIVERSIDAD NACIONAL DE LA PLATA

FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA

Trabajo de Tesis Doctoral

***Procesos Fenton modificados para la degradación de
contaminantes en aguas con valores de pH cercanos a la
neutralidad. Estudios cinéticos y mecanísticos***

Tesista: Bruno Federico Caram

Director: Fernando Sebastián García Einschlag

Codirector: Luciano Carlos

Año: 2018



El presente trabajo de Tesis se realizó en el Instituto de Investigaciones Físicoquímicas Teóricas y Aplicadas (INIFTA) bajo la dirección del Dr. Fernando S. García Einschlag y la codirección del Dr. Luciano Carlos. Se presenta a consideración de las autoridades de la Facultad de Ciencias Exactas, de la Universidad Nacional de La Plata a fin de acceder al título de Doctor de la Facultad de Ciencias Exactas, agosto de 2018

Tabla de contenidos

Agradecimientos

viii

CAPÍTULO 1: INTRODUCCIÓN

2

1.1	Introducción general	2
1.1.1	Contaminantes orgánicos. Características generales	4
1.1.2	Procesos Avanzados de Oxidación (PAOs)	6
1.1.3	Radical $\cdot\text{OH}$	7
1.1.4	Clasificación de los PAOs.	8
1.1.5	Procesos tipo-Fenton y foto-Fenton	10
1.1.6	Parámetros que influyen en los procesos Fenton	14
1.1.6.1	pH	14
1.1.6.2	Relación $\text{Fe(II)}/\text{H}_2\text{O}_2$	15
1.1.6.3	Temperatura	15
1.1.6.4	Concentración de aniones inorgánicos	16
1.1.7	Ventajas e inconvenientes de los procesos Fenton y foto-Fenton	17
1.1.8	Proceso Fenton a Nivel Industrial	18
1.1.9	Procesos tipo-Fenton y foto-Fenton en condiciones de pH cercanas a la neutralidad	19
1.1.9.1	Foto-Fenton con hierro en bajas concentraciones.	20
1.1.9.2	Empleo de la Matriz del efluente.	21
1.1.9.3	Adición de agentes complejantes.	22
1.1.10	Sustancias Tipo Húmicas y SBO.	23
1.1.10.1	Propiedades de las sustancias húmicas.	24
1.1.10.2	Aplicaciones de las Sustancias húmicas.	26
1.1.10.3	SBO aislados a partir de residuos sólidos urbanos para aplicación de proceso foto-Fenton en condiciones cercanas a la neutralidad.	26
1.2	Objetivos Generales	27
1.2.1	Objetivos específicos	28
1.3	Bibliografía	30

CAPÍTULO 2: MATERIALES Y MÉTODOS	37
2.1. Contaminantes y reactivos	37
2.1.1. Contaminantes	37
2.1.2. Reactivos	40
2.2. Reactores	42
2.2.1. Reactor UV	42
2.2.2. Simulador solar	44
2.2.3. Fotorreactor solar CPC	45
2.3. Determinaciones Analíticas	48
2.3.1. Espectrofotometría UV-vis	48
2.3.2. Determinación de Fe(II)	50
2.3.3. Determinación de Hierro Total.	51
2.3.4. Medida de Demanda Química de Oxígeno	52
2.3.5. Determinación de H ₂ O ₂	53
2.3.6. Determinación de Carbono Orgánico Total (TOC)	54
2.3.7. pH	55
2.3.8. HPLC y UPLC	56
2.3.9. Espectroscopía de Fluorescencia	58
2.3.10. Medidas de Toxicidad.	60
2.3.10.1. Método de adición de Catalasa para la eliminación del peróxido de hidrógeno.	60
2.3.10.2. Ensayo basado en la bioluminiscencia de la bacteria marina <i>Vibrio fischeri</i> (Biofix®Lumi).	61
2.4. Aplicación de técnicas quimiométricas en sistemas tipo-Fenton.	63
2.4.1. Diseño Estadístico de Experimentos y Metodología de Superficie de Respuesta	64
2.4.1.1. Diseño Estadístico de Doehlert	68
2.4.2. Aplicación de herramientas de análisis multivariado	70
2.4.2.1. Resolución Multivariada de Curvas por cuadrados mínimos alternados (MCR-ALS)	72
2.4.2.2. Análisis paralelo de factores (PARAFAC)	79
2.5. Bibliografía	88

CAPÍTULO 3: OXIDACIÓN DE DERIVADOS DEL ÁCIDO BENZOICO EN SISTEMAS TIPO-FENTON Y FOTO-FENTON. ESTUDIO CINÉTICO Y MECANÍSTICO	94
3.1. Introducción	94
3.1.1. Reactividad de los Complejos vs Intermediarios Reductores	95
3.1.2. Sistemas operados en ausencia y en presencia de irradiación	97
3.1.3. Compuestos alifáticos vs compuestos aromáticos. Aspectos tecnológicos.	97
3.1.4. Perspectivas del capítulo	98
3.2. Materiales y Métodos	100
3.2.1. Reactivos	100
3.2.2. Procedimiento experimental	100
3.2.2.1 Caracterización de los equilibrios de complejación entre el Fe(III) y ligandos aromáticos	100
3.2.2.3 Reactividad de las especies de Fe(III) en presencia de Hidroquinona como agente reductor	101
3.2.2.4 Degradación térmica y fotoquímica de HBAs en presencia de Fe(III) y H ₂ O ₂	102
3.3. Resultados y discusión	103
3.3.1. Cinéticas de consumo de H ₂ O ₂ en sistemas Fe(III)/Oxa y Fe(III)/Cit	103
3.3.2. Funciones de distribución de los complejos de Fe(III) con derivados del Ácido Benzoico	106
3.3.3. Reactividad de los complejos férricos y producción de Fe(II) a través de vías no radiativas	115
3.3.4. Mecanismo de oxidación e intermediarios de reacción	117
3.3.3.1 Intermediarios Primarios Esperados	117
3.3.3.2 Análisis de los resultados de HPLC-MS	119
3.3.3.3 Reducción del Fe(III) por productos intermediarios y ciclo del hierro.	120
3.3.3.4 Producción de Fe(II) por diversos agentes reductores	121
3.3.5. Factores que influyen los perfiles cinéticos de derivados del Ácido Benzoico en sistemas tipo-Fenton	123
3.3.6. Cinéticas de los ensayos tipo-Fenton y Foto-Fenton	128
3.3.7. Ensayos foto-Fenton a pH =7 para el sistema Fe(III)/Ligando/Contaminante	136
3.4. Conclusiones	140
3.5. Bibliografía	143

**CAPÍTULO 4: OXIDACIÓN DE CONTAMINANTES POCO SOLUBLES EMPLEANDO
SUSTANCIAS BIO-ORGÁNICAS COMO ADITIVOS EN PROCESOS FOTO-FENTON
MODIFICADOS** 148

4.1.	Introducción	148
4.2.	Materiales y Métodos	149
4.2.1.	Configuraciones experimentales para los ensayos foto-Fenton	149
4.2.2.	Técnicas analíticas	150
4.2.3.	Diseño Experimental	150
4.2.4.	Procedimiento experimental para ensayos foto-Fenton	152
4.2.5.	Análisis del conjunto de datos de fluorescencia	153
4.3.	Resultados	154
4.3.1.	Estudio de la degradación del Tiabendazol mediante la técnica Foto-Fenton a pH=5	154
4.3.2.	Efecto de la Temperatura	173
4.3.3.	Estudios de interacción	179
4.3.3.1.	Titulación del Tiabendazol	179
4.3.3.2.	Sistema conteniendo TBZ y SBO	183
4.3.3.3.	Fotofísica y aspectos de las transiciones electrónicas del Tiabendazol y sus derivados	190
4.3.4.	Experimentos foto-Fenton en presencia de Scavengers	202
4.3.5.	Experimentos en Planta Piloto	209
4.3.6.	Diseño experimental para la degradación de una mezcla de 3 contaminantes.	216
4.4.	Conclusiones	232
4.5.	Bibliografía	234

CAPÍTULO 5: EMPLEO DEL Cu(II) COMO CATALIZADOR EN SISTEMAS TIPO FENTON 239

5.1.	Introducción	239
5.2.	Materiales y Métodos	244
5.2.1.	Reactivos analíticos	244
5.2.2.	Determinaciones Analíticas	244

5.2.3.	Condiciones Experimentales	244
5.2.4.	Análisis quimiométrico de los espectros de absorción UV-vis.	245
5.3.	Resultados y discusión	246
5.3.1.	Ensayos de Complejación	246
5.3.1.1.	Análisis de los equilibrios ácido-base de la Alizarina	246
5.3.1.2.	Sistemas conteniendo Cu(II) y Alizarina	249
5.3.1.3.	Análisis de los equilibrios ácido-base del Negro de Amido	254
5.3.1.4.	Sistemas conteniendo Cu(II) y Negro de Amido	256
5.3.1.5.	Titulación del Naranja G y del sistema Cu(II)/OG	259
5.3.1.6.	Sistema Cu(II)/AR/H ₂ O ₂	261
5.3.1.7.	Sistema Cu(II)/AB/H ₂ O ₂	264
5.3.1.8.	Propiedades espectroscópicas de las diferentes Especies estudiadas	270
5.3.1.9.	Cinética de formación de los Complejos de Cu(II)/AB y Cu(II)/AB/H ₂ O ₂	271
5.3.1.10.	Agente oxidante de la materia orgánica	275
5.3.2.	Ensayos cinéticos de degradación de AB en diferentes condiciones iniciales	276
5.3.2.1.	Efecto de la concentración inicial de catalizador	281
5.3.2.2.	Efecto de la Temperatura	284
5.3.2.3.	Efecto del pH	285
5.3.2.4.	Mineralización del Negro de Amido. Medidas de Carbono Orgánico Total (TOC)	288
5.3.3.	Aplicación de métodos de resolución de curvas al estudio del comportamiento cinético en sistemas tipo-Fenton	291
5.3.3.1.	Análisis del efecto de las condiciones iniciales de reacción sobre las velocidades de degradación de AB	300
5.3.3.2.	Análisis del efecto de las condiciones iniciales de reacción sobre las velocidades de degradación de AR	305
5.3.3.3.	Análisis del efecto de las condiciones iniciales de reacción sobre las velocidades de degradación de OG	311
5.4.	Conclusiones	317
5.5.	Bibliografía	319

CAPÍTULO 6: CONCLUSIONES GENERALES Y PERSPECTIVAS FUTURAS	344
--	------------

Agradecimientos

El presente trabajo de tesis fue el resultado de cinco años de trabajo durante los que conté con el apoyo de una gran cantidad de personas e instituciones sin los cuales, en el mejor de los casos, me hubiera resultado muy difícil llegar hasta este punto. A ellos debo mi agradecimiento.

Al Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET), al Instituto de Investigaciones Fisicoquímicas Teóricas y Aplicadas (INIFTA) y a la Universidad Nacional de La Plata (UNLP), por darme la posibilidad de ingresar al sistema científico, por otorgarme los medios y el espacio físico para el desarrollo de mi tesis.

A mis compañeros de grupo y laboratorio. A Andresito, que empezó el doctorado el mismo día que yo, y siempre que lo necesité estuvo para darme una mano y un consejo además de ser un gran cebador de mates. A Marian, por ser la que primera en explicarme a usar los equipos y el laboratorio y también por escucharme y aconsejarme tantas veces, en las buenas y en las malas. A Eli, por todo lo que hicimos dentro y fuera del laboratorio y por su amistad!. A Fede, que al poco tiempo de conocerlo ya me di cuenta el gran tipo que es y con el que compartimos miles de risas que hicieron de la oficina un lugar divertido. A mi amiga Sofi, por su buena onda, risas, charlas, consejos, momentos angustias y más risas. A Agus, por los mates y las charlas en el poco tiempo que la conozco. A Lucho por sus consejos y valiosos aportes para la escritura de la Tesis.

Al grupo del Chino y Zeke con el que compartimos tantos almuerzos, charlas y buena onda. A Iván y Fabricio, grandes personas que conocí en el doctorado.

A todo el grupo de las Pterinas, con quienes compartimos oficinas y equipos, en especial a Adriana (Pinches) por las charlas, risas, palabras desconocidas para mi, tonadas y momentos compartidos.

A todos los del grupo del LEAR por su buena onda cada vez que necesité algo y nos cruzamos en ese bendito primer piso.

A los directores del grupo de Fotoquímica y Fotobiología Molecular del Instituto de Investigaciones Biotecnológicas (IIB-INTECH), Dr. Franco Cabrerizo y a la Dra. Paula Denofrio que me permitieron utilizar sus equipos y laboratorios además de prestarme su consejo.

Del grupo de Alcoy, España, quiero agradecer al Prof. Antonio Arqués, por su aporte inmenso en mi formación científica y por preocuparse por mí y brindarme su apoyo durante mis estadías en Alcoy. A Lucas, por sus consejos buena onda y hospitalidad. Quiero agradecer muy especialmente a Sara (Sarita), por todos los momentos compartidos tanto en Argentina como en España. Por esos meses en los que estuvimos encerrados escribiendo la Tesis y por todas las risas, comidas, paseos y fiestas, que más se puede pedir!.

A mi Mamá, mi Papá y mi Hermano por todo todo. Son Mi familia y los amo.

A mis amigos químicos. A Agus, Javi, Fock, Hernán, Fiore, Yani y Juanjo.

A Ori y Tincho, grandes personas que conocí en la cátedra de Fisicoquímica.

A mis Amigos del colegio y de la vida!. Al Ruso, al Cal, al Chapu, a Pancho, al Chaca, Manuelche, Pablito, Vita, Viale, Fede. A Cami, por su positivismo hacia a la vida!.

Y por último quiero agradecerle a Seba. Nada de todo esto hubiera sido posible sin él. Podría estar halagándolo todo el día y me quedaría corto. Me encantó conocer a un gran científico extremadamente capaz y a una mejor persona que para mi es lo más valioso. Eternamente gracias por todo Seba!.

CAPÍTULO 1

INTRODUCCIÓN

1. INTRODUCCIÓN

1.1 Introducción general

Muchos de los procesos y desarrollos tecnológicos de la actualidad pueden resultar perjudiciales para el medioambiente. En particular, aquellos que se encuentran orientados meramente al crecimiento económico, son insensibles a las necesidades y los cambios sociales, e ignoran las normativas que regulan su actividad. Durante las últimas dos décadas ha aumentado la percepción de que la sociedad actual y la industria han de ser sostenibles^[1]. A principios de la década de 1960 empezó a tomarse en consideración el efecto que tenía la actividad humana sobre el medioambiente, y al hecho de que el rápido crecimiento económico de las sociedades más ricas podía impedir el desarrollo de las sociedades más pobres. Este contexto condujo a la discusión acerca de qué tipo de desarrollo podría favorecer el crecimiento económico y a la vez favorecer el desarrollo social, manteniendo un balance equilibrado con la naturaleza. Este concepto fue definido como desarrollo sostenible en el informe de la ONU conocido como informe Brundtland^[2], que define el desarrollo sostenible como el desarrollo que satisface las necesidades del presente sin comprometer la capacidad de las generaciones futuras para cumplir con sus propias necesidades. Desde ese momento, la idea de sostenibilidad ha tomado más relevancia y ha adquirido una gran importancia convirtiéndose en referencia de las actuales y futuras políticas en materia ambiental y económica. Es por ello que en los años 90, la preocupación por las cuestiones medioambientales haya originado el surgimiento de un enfoque denominado “Green Chemistry” o Química Verde^[3], que tiene como objetivo prevenir o minimizar la contaminación desde su origen, tanto a escala industrial como en laboratorios de pequeña escala.

La química verde consiste en la reducción y eliminación de sustancias peligrosas en el diseño, producción y aplicación de productos o procesos químicos, reduciendo de esta forma la contaminación y el riesgo para los seres humanos y el medioambiente^[3]. Se trata en definitiva de cómo lograr un desarrollo sostenible en el marco de la ingeniería química

a través de la ciencia y la tecnología. Sin embargo, a pesar de esta concepción, hay muchos procesos que no son 100 % “verdes”, y que emplean o generan sustancias que resultan en la producción de desechos peligrosos.

El agua es un elemento de gran importancia en los ecosistemas naturales, ya que constituye un factor indispensable para el desarrollo de los procesos biológicos que hacen posible el sostenimiento y la reproducción de la vida en el planeta.

Hasta hace pocos años los residuos urbanos e industriales eran vertidos a cuerpos de agua y terrenos naturales sin tratamiento previo. Sin embargo, la capacidad autodepuradora de los sistemas naturales hace tiempo que no da abasto para la tasa de generación de residuos de las sociedades “desarrolladas”.

La reutilización de aguas residuales es un componente intrínseco del ciclo del agua. Mediante el vertido de efluentes a los cursos de agua y su dilución con el caudal circulante, las aguas residuales han venido siendo reutilizadas incidentalmente en puntos aguas abajo de los cauces para aprovechamientos urbanos, agrícolas e industriales. La reutilización directa o planificada del agua a gran escala tiene un origen más reciente, y supone el aprovechamiento directo de efluentes, con un mayor o menor grado de regeneración, mediante su transporte hasta el punto de utilización a través de un conducto específico, sin mediar para ello la existencia de un vertido o una dilución en un curso natural de agua.

La reutilización del agua no es una tarea fácil ya que debe de cumplir con varios requisitos, los cuales son^[4]:

- Que satisfaga la calidad del agua para el uso que se le quiera dar.
- Que no deteriore o afecte a los ambientes a los que ha de llegar.
- Que no cause problemas de salud a los seres que están en contacto con la actividad a la que el agua es destinada.
- Que satisfaga el concepto de sostenibilidad.

Es por es por eso que en las últimas décadas se han estado desarrollando un conjunto de técnicas para el tratamiento de contaminantes orgánicos denominados Procesos Avanzados de Oxidación (PAOs) en las que se encuadra el presente trabajo de Tesis.

1.1.1 Contaminantes orgánicos. Características generales

La producción de compuestos orgánicos sintéticos se incrementó drásticamente desde los inicios del siglo XX debido al crecimiento exorbitante de la industria. Este desarrollo del progreso ha contribuido a la acumulación de sustancias contaminantes, en muchos casos persistentes en el ambiente, debido al aumento en la producción y uso de compuestos orgánicos de origen antrópico. En la Tabla 1-1 se listan algunas de las industrias ligadas a la contaminación.

Tabla 1-1. Instalaciones industriales con efecto contaminante potencial sobre el medio ambiente.

Asbestos	Productos farmacéuticos, perfumes cosméticos
Productos químicos y derivados	Polímeros y recubrimiento
Manufacturas de plaguicidas	Preservación de maderas
Fábricas y almacenamiento de gas	Astilleros
Minería e industrias extractivas	Tratamientos de residuos sólidos
Producción y almacenamiento de aceites	Industrias de curtidos
Pinturas	Vertederos industriales

Además de la industria, tanto las prácticas agrícolas, comerciales y pesqueras como el control de vectores de enfermedades endémicas, el turismo y otras actividades humanas son productoras de contaminantes orgánicos. Muchos de estos compuestos tienen propiedades fisicoquímicas que los hacen resistentes, en grado variable, a la degradación fotoquímica, química y bioquímica, lo que causa que su vida media en el ambiente sea elevada. Además de su persistencia, entre las características de gran relevancia para el

comportamiento ambiental de estos compuestos se encuentran tanto la solubilidad en agua como la presión de vapor, ya que las mismas determinarán su movilidad. Estas propiedades varían muy ampliamente dependiendo de la estructura molecular. Aquellos compuestos con baja solubilidad en agua, muy solubles en lípidos y con una presión de vapor relativamente alta a temperatura ambiente, serán bastante volátiles, tendrán gran movilidad y por lo tanto representan el grupo más peligroso y de mayor interés desde el punto de vista ambiental. Debido a estas características, se han identificado sustancias persistentes en todos los compartimientos ambientales -aire, aguas superficiales, lluvia, nieve, sedimentos, suelos- de todas las regiones del mundo, incluyendo océanos, desiertos y zonas polares que son muy remotas al sitio original de liberación. Asimismo, se ha demostrado su presencia en organismos de todos los niveles tróficos, desde el plancton hasta las ballenas y animales de zonas polares. Los seres humanos no están exentos de esta contaminación, y se han podido identificar compuestos orgánicos en tejidos y secreciones de habitantes de regiones donde no hay fuentes de estas sustancias. El efecto que produce en la salud la exposición a los contaminantes orgánicos puede ser a corto o a largo plazo, dependiendo del contaminante del que se trate y del carácter directo o indirecto de la exposición. Esto determinará un cuadro agudo o crónico de la sintomatología.

Parte de la creciente preocupación mundial sobre muchos contaminantes se debe a que, por su persistencia y movilidad, sus concentraciones en el ambiente global no disminuirán en el corto plazo, aunque su producción y uso cesen completamente. Esta persistencia y el problema ambiental que representan hacen de estos compuestos un grupo interesante para el estudio de su degradación mediante la aplicación de los llamados Procesos Avanzados de Oxidación (PAOs).

1.1.2 Procesos Avanzados de Oxidación (PAOs)

Los tratamientos biológicos son los más utilizados para tratar los efluentes líquidos, e incluyen básicamente tratamientos aeróbicos que pueden ser combinados con una o más etapas de tratamiento fisicoquímico, como sedimentación, tamizado, coagulación, ultrafiltración o adsorción sobre carbón activado^[5,6,7]. Estos procesos son llevados a cabo en plantas depuradoras biológicas convencionales, de menor costo, que se basan en la oxidación de la materia orgánica por parte de la biomasa. La eficiencia del tratamiento biológico para la disminución de la Demanda Química de Oxígeno (DQO) depende fuertemente de la relación DBO_5/DQO (DBO_5 , Demanda Biológica de Oxígeno, donde el 5 es debido a que la medida se realiza luego de transcurridos 5 días de reacción)^[1,8]. Por ejemplo, para una industria textil, el valor medio de esta relación es de 0,35^[9] lo que hace difícil la eliminación total de la DQO. Es conveniente llevar esta relación a un valor no menor de 0,6 para lograr una biodegradabilidad aceptable del efluente^[6,9]. Aun así, la mayor parte de la materia orgánica de estos efluentes es no biodegradable y/o tóxica, por lo que el tratamiento con fangos activados resulta ineficiente^[9].

En este contexto, los Procesos Avanzados de Oxidación (PAOs), han sido propuestos en los últimos años como alternativas eficaces para la depuración de suelos y aguas contaminadas, con resultados realmente interesantes^[6,10]. La presencia de compuestos tóxicos y/o recalcitrantes supone un importante problema para los tratamientos biológicos convencionales^[10]. Las tecnologías de separación fisicoquímica mencionadas anteriormente tampoco son capaces de eliminar este problema ya que transfieren la contaminación de una fase a otra o generan un efluente más concentrado. Además, en los últimos años, la aparición de los denominados “contaminantes emergentes”, como por ejemplo nuevos pesticidas y fármacos^[8,11,12,13] genera un problema adicional debido a la escasa información disponible sobre sus efectos en el medioambiente o sus interferencias en los procesos biológicos. Debido a su capacidad para degradar estos contaminantes, los PAOs resultan una opción atractiva para llevar a cabo este tipo de tratamiento^[14].

Los PAOs se basan en procesos fisicoquímicos capaces de producir cambios profundos en la estructura química de los contaminantes^[9,15,16] a través de la generación de especies reactivas de gran poder oxidativo entre las que se destaca el radical hidroxilo (HO^\bullet). Este radical puede ser generado por medios fotoquímicos (incluida la luz solar), electroquímicos o sonolíticos, y posee una alta efectividad para la oxidación de la materia orgánica. Se pueden enumerar las siguientes propiedades de las PAOs^[6,15,16]:

- Mineralización de los contaminantes, especialmente los compuestos orgánicos recalcitrantes, hasta su completa transformación en dióxido de carbono, agua y aniones inorgánicos, evitando la formación de subproductos o residuos peligrosos.
- Degradación de contaminantes orgánicos en compuestos más biodegradables y/o menos tóxicos.
- Eliminación de color y/u olor.
- Desinfección.

Cabe remarcar que la calidad del efluente final puede permitir su reciclaje y reutilización dentro de la propia industria, con lo que es posible solucionar el problema de vertidos de una forma económica y ambientalmente viable^[17].

1.1.3 Radical HO^\bullet

En la Tabla 1-2, se muestra un listado de los potenciales normales de óxido-reducción en medio ácido de los principales oxidantes químicos. En la misma queda reflejado el elevado poder oxidante del radical hidroxilo con respecto a otros agentes oxidantes^[16].

Tabla 1-2. Potenciales redox de algunos agentes oxidantes en medio ácido

Especie	E^0 (V,25°C)
Flúor	3,03
Radical hidroxilo	2,80
Oxígeno atómico	2,42
Ozono	2,07
Peróxido de hidrógeno	1,78
Radical hidroperóxido	1,70
Permanganato de Potasio	1,68

Puede observarse que, después del flúor, el radical HO^\bullet es el agente oxidante más poderoso. Esta característica le confiere gran reactividad y muy baja selectividad, haciendo posible su ataque a una amplia gama de compuestos orgánicos y conduciendo en muchos casos a la mineralización del contaminante (esto es, su transformación en formas minerales como CO_2 , H_2O e iones inorgánicos). Las constantes de velocidad para las reacciones del HO^\bullet con sustancias orgánicas son generalmente elevadas (del orden de 10^8 - $10^{10} \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ [18]), haciendo que los métodos basados en su producción resulten efectivos como tratamientos de degradación de contaminantes.

1.1.4 Clasificación de los PAOs.

Los PAOs pueden clasificarse en heterogéneos y homogéneos según el estado de agregación del sistema generador de radicales HO^\bullet . Si bien los primeros en algunos casos pueden tener la ventaja de una fácil separación de los productos del medio de reacción, poseen la limitación por la transferencia de materia inherente a los sistemas con más de una fase, problema que no existe en el caso de los procesos homogéneos.

A continuación, se da un listado de las PAOs clasificadas según el criterio mencionado:

Procesos Homogéneos

a) Sin aporte externo de energía

- Ozonización en medio alcalino (O_3/OH^-)
- Ozonización con peróxido de hidrógeno ($\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ y $\text{O}_3/\text{OH}^-/\text{H}_2\text{O}_2$)
- Peróxido de hidrógeno y catalizador (reacción Fenton, tipo Fenton y relacionados)

b) Con aporte externo de energía

b1) Energía procedente de radiación

- Fotólisis directa (UV)
- Fotólisis del agua con radiación ultravioleta de vacío (UVV)
- Ozonización y radiación ultravioleta (O_3/UV)
- Peróxido de hidrógeno y radiación ultravioleta ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$)
- Ozono, peróxido de hidrógeno y radiación ultravioleta ($\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$)
- Catalizador, peróxido de hidrógeno y radiación ultravioleta (Foto Fenton: $\text{Fe(II)}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$, $\text{Fe(III)}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$, $\text{Cu(II)}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$, etc.)

b2) Energía procedente de ultrasonido (US)

- Ozonización y ultrasonido (O_3/US)
- Peróxido de hidrógeno y ultrasonido ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{US}$)

Procesos Heterogéneos

a) Sin soporte externo de energía

- Ozonización catalítica (O_3/Cat)
- Fenton heterogéneo ($\text{Fe}^0/\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{H}_2\text{O}_2$, $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$, $\text{FeZSM-5}/\text{H}_2\text{O}_2$, etc.)

b) Con aporte externo de energía

b1) Energía procedente de radiación

- Fotocatálisis heterogénea (TiO_2/UV , ZnO/UV , etc.)
- Fotocatálisis heterogénea con peróxido de hidrógeno ($\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$)
- Foto-Fenton heterogéneo ($\beta\text{-FeOOH/resina}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$, $\text{Fe(III)}/\text{zeolita}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$, etc.)
- Ozonización fotocatalítica ($\text{O}_3/\text{TiO}_2/\text{UV}$)

b2) Electroquímica (e^-)

- Electro-Fenton ($\text{Fe(III)}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{e}^-$, $\text{Cu(II)}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{e}^-$)
- Oxidación anódica

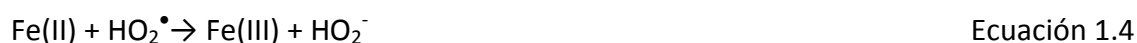
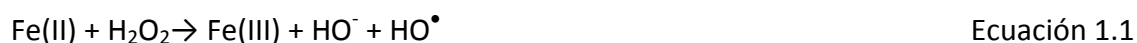
La selección del tipo de PAO a utilizar depende de la naturaleza y características del efluente a tratar. Estos procesos se emplean a menudo como pretratamiento de procesos biológicos, como post-tratamiento para efectuar el acabado de las aguas antes de la descarga a los cuerpos receptores o combinados entre sí, aprovechando las ventajas de cada método en particular (sono-foto-Fenton heterogéneo^[19], foto-electro-catálisis^[20], etc.). Una característica común a todos los procesos avanzados de oxidación es su capacidad para tratar efluentes con Demanda Química de Oxígeno menores que 5 g/L. Para mayores concentraciones de materia orgánica, el elevado consumo de agente oxidante y el empeoramiento del balance energético asociado al proceso, hacen preferible la aplicación de técnicas de oxidación directa.

1.1.5 Procesos tipo-Fenton y foto-Fenton

Entre los diferentes PAOs disponibles, los procesos Fenton y foto-Fenton son considerados los más prometedores debido a su elevada eficacia y bajo costo en la remediación de aguas contaminadas con compuestos tóxicos y/o no biodegradables. Los procesos Fenton

han resultado ser efectivos para degradar compuestos alifáticos, aromáticos clorados, PCBs, nitroaromáticos, colorantes azo, clorobenceno y fenoles, entre otros. Son muy pocos los compuestos que no pueden ser atacados por el radical HO^\bullet ; entre ellos el hexafluorobenceno o el tetracloruro de carbono^[16,21].

El peróxido de hidrógeno es un químico ambientalmente amigable, ya que deja como productos en el medio ambiente oxígeno y agua. Se utiliza para blanquear pulpa, papel y productos textiles. También se emplea para limpiar circuitos electrónicos, para deslignificar desechos agrícolas, como desinfectante en aplicaciones industriales o médicas y como oxidante para procesos de síntesis o para el tratamiento de aguas contaminadas. Sin embargo, la remediación directa de efluentes con H_2O_2 está limitada por su baja velocidad de oxidación y solamente puede emplearse para atacar compuestos de azufre reducidos, cianuro, cloro y ciertos compuestos orgánicos como aldehídos, ácido fórmico y algunos nitro-orgánicos o sulfo-orgánicos. Por esta razón el H_2O_2 es comúnmente activado por un catalizador para producir HO^\bullet en fase homogénea. Esta activación del H_2O_2 mediada por Fe(II) , fue reportada por primera vez por Henry J. Fenton en 1894, cuando utilizó una mezcla de Fe(II) y H_2O_2 , desde entonces llamado reactivo de Fenton, para oxidar al ácido tartárico^[22]. Desde ese momento la reacción Fenton y reacciones relacionadas adquirieron un gran interés por su relevancia en química biológica, en procesos de síntesis, en la química de aguas naturales y en el tratamiento de residuos peligrosos. En 1934, Haber y Weiss propusieron que el agente oxidante activo era el radical HO^\bullet ^[23]. Más tarde, Barb y colaboradores, ampliaron el mecanismo propuesto por Haber y Weiss, postulando lo que actualmente se conoce como el mecanismo Fenton clásico e incluye las siguientes etapas como reacciones necesarias para describir el proceso^[24,25].





En las últimas décadas ha sido reconocida la importancia de las reacciones que involucran HO^{\bullet} en ambientes naturales, en sistemas biológicos y en procesos químicos (incluyendo el tratamiento de desechos). La reacción de Fenton y reacciones relacionadas son vistas como vías potencialmente convenientes y económicas para generar especies oxidantes en el tratamiento químico de aguas contaminadas. Comparado con otros oxidantes, el peróxido de hidrógeno es barato y de fácil manejo. Asimismo, el hierro es abundante, económico, seguro y ambientalmente benigno. Si bien el empleo del reactivo de Fenton cuenta con las ventajas mencionadas y el diseño de reactores es sencillo, posee ciertas limitaciones, una de las cuales es el rápido consumo del Fe(II) que resulta en una mineralización parcial de los contaminantes. El empleo de grandes concentraciones de Fe(II) puede paliar este inconveniente. Sin embargo, el aumento de pH consecuente genera barros como resultado de la precipitación del Fe(III) amorfo^[16]. Con el objeto de solucionar este problema, se ha estudiado la aplicación de energía eléctrica y/o irradiación en los procesos Fenton. En el primer caso el Fe(III) , generado en la reacción entre Fe(II) y H_2O_2 es continuamente reciclado por la reducción en el cátodo según la Ecuación 1.7: ($E^0 = 0.77 \text{ V vs SHE}$)^[26].



En el caso de los procesos fotoestimulados, la irradiación aumenta tanto la velocidad del proceso como el grado de mineralización. La radiación favorece, por un lado, la fotodescomposición de complejos de Fe(III) con ácidos carboxílicos (usualmente generados en la degradación del compuesto de partida^[27]), y por el otro, la regeneración de Fe(II) por la foto-reducción adicional de las especies de Fe(III) predominantes en el pH ácido en el que se lleva a cabo la reacción de Fenton^[28].



En consecuencia, tanto para procesos electroestimulados como fotoestimulados, con una cantidad pequeña del catalizador se alcanzaría una mayor eficiencia en la degradación del contaminante sin una generación importante de barros. Se ha investigado también la activación del peróxido de hidrógeno mediante el empleo de especies diferentes del Fe(II) tales como Fe(III), Cu(II) o Co(II)^[27,29,30]. En estos casos el proceso se denomina tipo-Fenton y en el mecanismo clásico debe tenerse en cuenta la reacción inicial de reducción del catión metálico que consiste en una rápida etapa de pre-equilibrio seguida de una lenta disociación tal como se muestra en la Ecuación 1.9



Siendo $\text{M}^{(n+1)+} = \text{Fe}(\text{III}), \text{Cu}(\text{II}), \text{Co}(\text{II}), \text{etc.}$

Por otro lado, varios autores han estudiado la degradación de contaminantes mediante sistemas Fenton heterogéneos utilizando el catalizador sólido en distintos formatos, ya sea en forma de nano partículas^[31], nanotubos^[32], arcillas^[33], polvos^[34], zeolitas^[35] y resinas^[36], entre otros. Estas variantes permiten trabajar en rangos de pH más amplios y favorecen la separación del catalizador de los productos de reacción. Sin embargo, debido tanto a la disminución de la actividad del catalizador que generalmente ocurre en el proceso de inmovilización como a la limitación de transferencia de masa inherente a los procesos heterogéneos, las velocidades en la degradación de los contaminantes suelen ser menores que para el caso de las reacciones Fenton y tipo Fenton homogéneas.

1.1.6 Parámetros que influyen en los procesos Fenton

Las condiciones de operación en las que el proceso se lleva a cabo, así como la composición del agua residual, afectan sustancialmente a la eficacia y velocidad del proceso de oxidación. Los principales parámetros que influyen en el proceso son:

1.1.6.1 pH

La dinámica del sistema Fenton, como se ha comentado anteriormente, depende del pH del medio de reacción. La especiación del Fe(III) en función del pH se muestra en la Figura 1-1. La velocidad de las reacciones tiende a ser máxima en un pH cercano a 2,8^[16,21]. El valor óptimo se encuentra entre 2,5 y 2,8; donde el Fe(III) existe en solución mayoritariamente como $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}(\text{H}_2\text{O})_5$. A pH más altos, la velocidad disminuye debido a la precipitación de hierro en forma de $\text{Fe}(\text{OH})_3$ (Figura 1-1).

A pHs excesivamente bajos ($\text{pH} < 2,0$), se reduce la formación del complejo $\text{Fe}(\text{OOH})^{2+}$ (Ecuación 1.9), obstaculizando la generación de Fe(II) y por lo tanto de HO^\bullet . Además, disminuye el coeficiente de absorción de los complejos de hierro y esto también impacta en el desempeño de los sistemas fotoestimulados. Por lo tanto, este grupo de reacciones requiere un control riguroso del pH^[6,15,16,21].

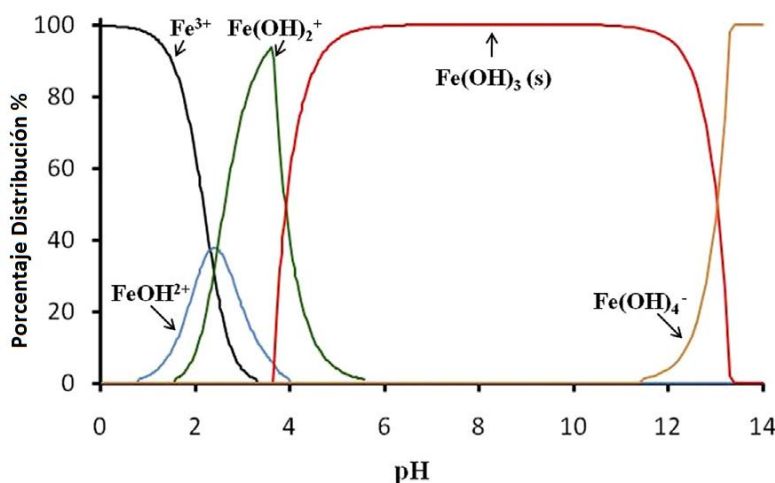
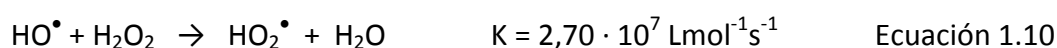


Figura 1-1. Diagrama de especiación de los acuo-complejos Fe(III) en función del pH para una disolución $1 \cdot 10^{-5}$ M de Fe(III) a 25°C.

1.1.6.2 Relación Fe(II)/H₂O₂

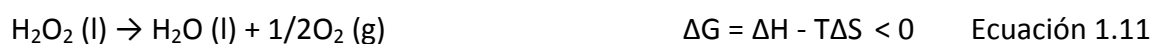
La dosis de H₂O₂ influye drásticamente sobre la eficacia del proceso mientras que la concentración de hierro afecta a la cinética^[15,16,21]. Tanto la eficacia como la velocidad de reacción tienden a aumentar con la concentración de reactivos. Sin embargo, un exceso de hierro da lugar a una disminución de la eficacia debido a la activación de reacciones secundarias no deseadas, como es el caso de la formación de Fe(OH)₃ que puede precipitar, por lo que se ha de tener en cuenta el Kps de esta especie para evitar este problema. Por otro lado, un exceso de peróxido de hidrógeno daría lugar a la degradación del mismo por los radicales hidroxilos, una reacción no deseada porque afecta a la eficiencia del proceso global (Ecuación 1.10)^[6,21,37,38,39,40,41].



La relación estequiométrica [Fe(II)]/[H₂O₂], que ha sido estudiada por varios autores, debe tener en cuenta las características del efluente a tratar para encontrar la proporción entre Fe(II) y el agente oxidante que permita la condición más favorable de operación desde el punto de vista técnico, económico y medioambiental^[16].

1.1.6.3 Temperatura

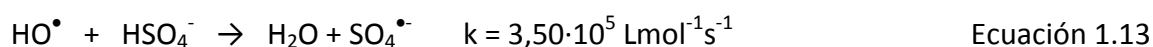
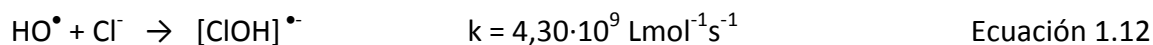
La reacción de oxidación de Fenton (descomposición del peróxido de hidrógeno) es espontánea a cualquier temperatura desde un punto de vista termodinámico ($\Delta G < 0$). Esto se debe por un lado a que según la Ecuación 1.11 el cambio de entalpía (ΔH) es negativo debido a que el H₂O y el O₂ son más estables que el H₂O₂. Por otro lado, el cambio de entropía es positivo debido a la formación de oxígeno gaseoso.



Desde un punto de vista cinético, la velocidad de oxidación aumenta con el incremento de temperatura^[42], ya que el sistema sigue un comportamiento de tipo Arrhenius y al aumentar la temperatura los valores de las constantes de velocidad también se incrementan. A presión atmosférica, el rango recomendable de operación es entre 25 y 45 °C, debido a que, si se sobrepasan los 50 °C, ocurre una descomposición acelerada del peróxido de hidrógeno para dar oxígeno y agua^[43] y se incrementa la precipitación del hierro en forma de hidróxido debido a que su constante de producto de solubilidad (Kps) disminuye^[39,40]. Operando a presiones de hasta 3 atmósferas se pueden alcanzar temperaturas superiores a los 100°C sin riesgo de descomposición del peróxido de hidrógeno^[16]. Este aspecto es muy importante debido a que algunas industrias, como por ejemplo las textiles, tienen una temperatura elevada en su proceso de producción, por lo que no sería necesario aplicar un aporte energético extra.

1.1.6.4 Concentración de aniones inorgánicos

Ciertos aniones inorgánicos actúan como inhibidores de la acción de los radicales HO• o forman especies no reactivas con el hierro. Algunos estudios han mencionado la disminución de la velocidad del proceso debido a la presencia en altas concentraciones de fluoruros (F⁻)^[21], ya que estos aniones reducen la reactividad del Fe(III) a través de mecanismos de coordinación. Por otro lado bromuros, cloruros y nitritos (Br⁻, Cl⁻ y NO₂⁻) (Ecuación 1.12)^[6], actúan secuestrando los radicales hidroxilos. Por otra parte, el anión SO₄²⁻ si bien puede secuestrar radicales oxhidrilo, su constante de velocidad es muy baja haciendo que para las concentraciones en las que se encuentra habitualmente este efecto sea poco importante (Ecuación 1.13)^[21]. Finalmente, aniones tales como nitratos (NO₃⁻), percloratos (ClO₄⁻) son malos complejantes del Fe(III) mientras que el anión dihidrogeno fosfato (H₂PO₄⁻) forma complejos insolubles con el mismo^[15,16, 21].



1.1.7 Ventajas e inconvenientes de los procesos Fenton y foto-Fenton

Como se dijo anteriormente, dentro de los PAOs, los procesos Fenton y Foto-Fenton son considerados muy prometedores para la degradación de aguas residuales altamente contaminadas. En la Tabla 1-3 se muestra un resumen de las principales ventajas e inconvenientes de los procesos Fenton y foto-Fenton^[15,16,21]:

Tabla 1-3. Ventajas y desventajas en los procesos Fenton y Foto-Fenton.

Ventajas	Inconvenientes
El hierro es muy abundante en la corteza terrestre, no es tóxico y es muy seguro.	Cuando el proceso finaliza, se necesita una etapa de neutralización para separar el hierro, generando un lodo que se ha de gestionar adecuadamente.
El peróxido de hidrogeno es fácil de manejar y ambientalmente benigno.	El peróxido de hidrógeno es un compuesto bastante más caro que el Fe(II) y es el principal causante del coste final del tratamiento.
No se forman compuestos clorados nocivos como en otras técnicas oxidativas.	El proceso Fenton no es capaz de lograr una completa mineralización de todos los contaminantes orgánicos, pero sí un incremento de la biodegradabilidad. Algunos de los compuestos identificados como resistentes a la reacción Fenton son: ácidos orgánicos de cadena corta (fórmico, fumárico), algunos aldehidos, cloroformo y acetona
No existen limitaciones por transferencia de masa por tratarse de un sistema homogéneo.	El proceso foto-Fenton, cuando se emplean lámparas UV como fuente de radiación, implica un aumento en los costos.
El diseño de reactores para la aplicación tecnológica es bastante sencillo.	El proceso requiere un estricto control del pH que repercute en el costo de tratamiento
El proceso foto-Fenton puede realizarse bajo radiación solar, una fuente	La intensidad de la radiación solar es distinta según la zona en la que se esté por lo que el proceso puede verse

renovable y barata de energía.	limitado en el tiempo del tratamiento para obtener un valor óptimo y aceptable de degradación.
--------------------------------	--

1.1.8 Proceso Fenton a Nivel Industrial

En el proceso de Fenton a nivel industrial ha de tenerse en consideración el equipamiento necesario para que pueda tener lugar la reacción en condiciones operativas que garanticen una alta eficiencia (Figura 1-2). Generalmente, se parte de un reactor principal que es donde tiene lugar el proceso de Fenton en modo discontinuo (modo Batch). El reactor Batch consiste en un depósito no presurizado, donde se mantienen las condiciones atmosféricas, que dispone de una serie de bombas externas para poder adicionar el agente para el ajuste de pH (ya sea ácido o base), dosificar el sulfato de hierro (II) y el peróxido de hidrógeno (35-50%) en la disolución^[15]. Se recomienda que dicho reactor esté provisto de una capa interna que lo proteja, ya que la reacción de Fenton es muy agresiva y puede provocar la corrosión del mismo. También ha de estar provisto de una camisa exterior por si fuese necesario aumentar o reducir la temperatura del reactor. La adición de los reactivos se lleva a cabo de la siguiente manera: el agua residual seguida del ácido o la base para ajustar el pH, el cual debe ser añadido poco a poco para no alterar la temperatura interna. A continuación, se añade el reactivo Fenton en la cantidad óptima necesaria para el proceso. Una vez transcurrido el tiempo de reacción, y habiendo alcanzado el nivel de degradación oportuno, se pasa el agua residual a un tanque de neutralización para adicionar una base y, de esta manera, precipitar el hidróxido de hierro. Éste se hace coagular en un tanque de floculación mediante un agente coagulante. Una vez separadas estas dos fases se obtendrá el efluente tratado^[15].

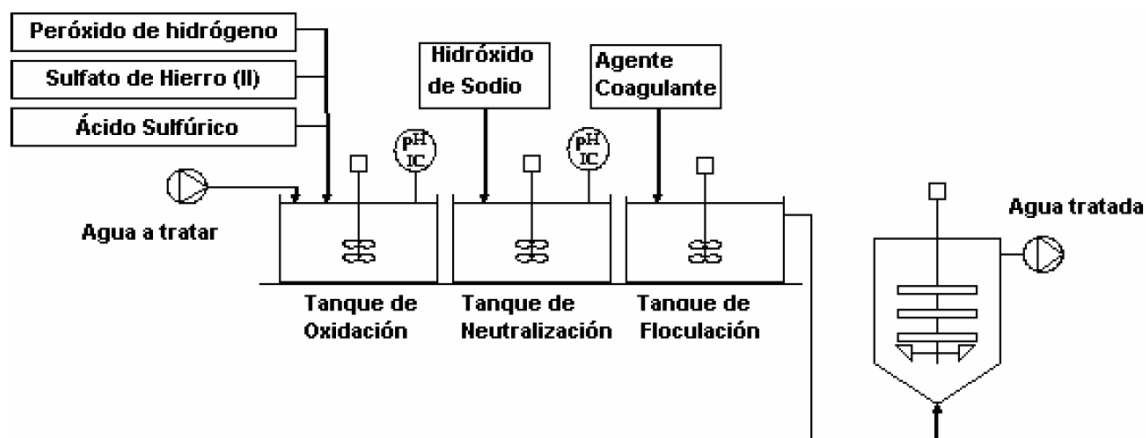


Figura 1-2. Esquema industrial del proceso Fenton.

1.1.9 Procesos tipo-Fenton y foto-Fenton en condiciones de pH cercanas a la neutralidad

En los últimos años se han desarrollado diferentes estrategias de manera de poder aplicar el proceso foto-Fenton en condiciones de pH cercanas a la neutralidad. En general las estrategias pueden ser clasificadas en dos grandes grupos: i) aquellos que tratan de mantener las especies de hierro fotoquímicamente activas en solución en condiciones suaves de pH, ii) aquellos que involucran fuentes de hierro heterogéneas (aunque el hierro soluble sea parcial o totalmente el responsable de la reacción). Dentro del primer grupo se pueden enumerar las siguientes estrategias:

- El uso de bajas concentraciones de hierro.
- Aprovechar las ventajas de la matriz del efluente.
- Adicionar agentes complejantes.

El enfoque que involucra fuentes de hierro heterogéneo se puede clasificar de la siguiente manera:

- Aquellas estrategias que tratan de emplear, al menos en parte, el proceso foto-Fenton heterogéneo.

- El empleo de hierro heterogéneo como un reservorio para el dosaje constante de hierro homogéneo como fotocatalizador.

Además del empleo del hierro, como se mencionó previamente se ha estudiado la posibilidad emplear otros cationes para que actúen como catalizador entre los que se pueden mencionar cobre, aluminio, cromo y cobalto.

1.1.9.1 Foto-Fenton con hierro en bajas concentraciones

Tal como se mencionó previamente, el mayor inconveniente para extender el proceso foto-Fenton a condiciones suaves de pH se debe a la formación de óxidos e hidróxidos de hierro que hacen que este último pierda su actividad catalítica.

Como se puede observar en la Figura 1-1, la solubilidad del Fe(III) decrece al aumentar el pH, debido a que la especie dominante pasa de ser el Fe(III) que es altamente soluble, a ser Fe(OH)₃ que tiene una solubilidad muy baja. Sin embargo, incluso a pH neutro una fracción muy pequeña de Fe(III) permanece soluble como Fe(OH)²⁺.

Una estrategia que ha sido ampliamente estudiada consiste en adicionar Fe(III) en bajas concentraciones (del orden de 1 mg/L o menos) de manera de minimizar las pérdidas de Fe(III) por precipitación. Este procedimiento puede ser útil para tratar contaminantes que se encuentren en concentraciones de trazas de manera que con una muy baja concentración de catalizador sea posible generar la suficiente cantidad de especies reactivas para remover el contaminante en un tiempo aceptable^[44].

Alternativamente, varios autores han tratado de realizar ensayos foto-Fenton en condiciones suaves de pH adicionando Fe(III) periódicamente de manera de compensar la pérdida de catalizador por precipitación. Este procedimiento ha sido empleado para remover mezclas de pesticidas bajo irradiación solar, y se han obtenido constantes de velocidad aparentes o globales cercanas a las obtenidas en medio ácido. Sin embargo, esta metodología se encuentra limitada debido a las grandes cantidades de Fe(III) requeridas y

a la dificultad en la determinación de la secuencia óptima que debe seguirse para la adición de Fe(III)^[44].

1.1.9.2 Empleo de la Matriz del efluente

Se han reportado en la literatura varios trabajos en los que ha empleado la técnica foto-Fenton a pH por encima de 3,0 sin una importante pérdida en la eficiencia o incluso corriendo el pH óptimo de reacción hacia valores mayores. Este aspecto es muy importante y debe ser estudiado cuando se trabaja con un nuevo de contaminante ya que la acidificación del medio hasta un pH cercano a 3,0 puede evitarse en algunos casos y esto tiene como consecuencia ventajas tanto económicas como ecológicas. En particular, en muestras que contienen fenoles, el pH óptimo cambia a un valor cercano a 4,0, debido probablemente a la complejación del Fe(III) con compuestos fenólicos^[45].

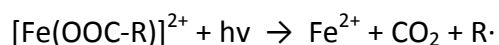
En un interesante artículo publicado por Katsumata y col.^[46] se han demostrado altas eficiencias en la remoción de ácidos húmicos bajo condiciones de luz solar simulada hasta pH = 4,0. Este comportamiento puede ser atribuido a la habilidad de las sustancias húmicas de complejar el Fe(III), que permitiría tratar efluentes que contienen sustancias tipo húmicas a mayores valores de pH. Asimismo, se han reportado trabajos en los cuales se ha aprovechado el Fe(III) presente en las aguas naturales (0,3 mg/L) para remover el pesticida 2,4D a través de un proceso foto-Fenton a pH = 7,0^[47].

Finalmente, algunos estudios han utilizado otros metales en lugar del Fe(III), entre ellos se puede mencionar por ejemplo el tratamiento de efluentes de acabados de metales que contienen grandes cantidades de Cu(II). En este caso la presencia de Cu(II) se aprovechó para remover el cianuro presente en las muestras mediante un proceso foto-Fenton a pH = 12,0^[48].

1.1.9.3 Adición de agentes complejantes

Como se mencionó en la sección anterior, la posibilidad de extender el rango de pH para el proceso foto-Fenton de algunos efluentes ha sido atribuida a la formación de complejos con especies presentes en la matriz. Por lo tanto, la adición de sustancias capaces de formar complejos fotoactivos con el Fe(III) es un paso lógico a seguir y este enfoque ha recibido una atención creciente en la última década.

En general, moléculas y macromoléculas con grupos carboxílicos y/o amino son buenos agentes complejantes para el Fe(III), porque previenen la formación de hidróxidos férricos a valores de pH cercanos a la neutralidad. Es bien conocido que los carboxilatos férricos luego de ser irradiados sufren una reacción de transferencia de carga^[44], que mejora la tasa de reducción del Fe(III) resultando en una aceleración del proceso foto-Fenton además de la estabilización del Fe(III)^[44]. Aún más, algunos de dichos compuestos muestran bandas de absorción muy intensas en el espectro UV-vis y rendimientos cuánticos muy elevados comparados con los acuo-complejos de Fe(III). Sin embargo, en muchos casos, el mecanismo involucra la descarboxilación del ligando, el cual por lo tanto debe sacrificarse dando como resultado que sea necesaria la adición en cantidades estequiométricas del mismo, haciendo que el agregado de cantidades extra de materia orgánica al efluente para detoxificarlo pueda ser considerada como una desventaja y por lo tanto esta cantidad debería ser minimizada^[49,50].



Ecuación 1.14

El ácido oxálico es el compuesto carboxílico que ha sido más ampliamente utilizado; su peso molecular es muy bajo y por lo tanto la masa de materia orgánica agregada por mol de aditivo es minimizada. Además, los productos de reacción generados por este aditivo no son tóxicos. El ferrioxalato ha sido empleado para mejorar el proceso foto-Fenton en

simuladores solares a pH = 5,0 con buenos resultados, aunque fue necesaria una relación molar Fe(III):Oxalato elevada (de 1:3 a 1:9) para lograrlo^[51].

Otro grupo de sustancias empleadas para complejar el Fe(III) incluye ligandos bidentados tal como ácido etilendiaminotetraacético (EDTA), el ácido etilendiamino-N,N'-disuccinico (EDDS) o el ácido nitriloacético (NTA). En particular, el EDDS fue empleado como auxiliar en un proceso foto-Fenton a pH neutro para remover al bisfenol A, un disruptor endócrino^[52].

Finalmente resulta interesante destacar que también se han empleado macromoléculas como agentes complejantes. Debido a su alto peso molecular, las macromoléculas tienen una gran cantidad de sitios activos por molécula y si estos sufren una oxidación que conduce a su destrucción, pueden ser reemplazados por nuevos sitios formados. Por este motivo, se espera que el rol de estas sustancias sea menos afectado en los procesos de tratamiento de contaminantes más resistentes hacia la oxidación y se evite la pérdida de eficiencia observada en los procesos foto-Fenton con moléculas pequeñas.

1.1.10 Sustancias Tipo Húmicas y SBO

Las sustancias húmicas son seguramente los materiales de carácter orgánico más ampliamente distribuidos en la naturaleza^[53]. Se trata de un conjunto de sustancias coloreadas de elevado peso molecular formadas por procesos bioquímicos a partir de residuos de origen vegetal o animal: presentan elevada resistencia a la degradación microbiológica o química. Los grandes pesos moleculares de las sustancias húmicas son aparentes y resultan, más bien, del auto-ensamblaje de fracciones orgánicas relativamente pequeñas y heterogéneas dentro de grandes especies supramoleculares estabilizadas por fuerzas de dispersión débiles. En cuanto a su composición constan aproximadamente de un 50% de carbono, entre un 35-45% de oxígeno, un 5% de hidrógeno y un 3% de nitrógeno y azufre^[54].

1.1.10.1 Propiedades de las sustancias húmicas

Las diferentes propiedades que presentan las sustancias húmicas pueden explicarse por las variaciones en el peso molecular, tipo y número de grupos funcionales y grado de condensación. De acuerdo con su solubilidad, pueden clasificarse en tres grupos (Figura 1-3):

SUSTANCIAS HUMICAS				
Ácidos Fúlvicos		Ácidos Húmicos		Huminas
Amarillo claro	Amarillo/marrón	Marrón oscuro	Gris-Negro	Negro
-	—————	Grado de condensación —————→		+
2000	—————	Peso molecular —————→		300000
45%	—————	Contenido de C —————→		65%
48%	—————	Contenido de O —————→		30%
1400	—————	Acidez intercambiable —————→		500
+	—————	Grado de solubilidad —————→		-

Figura 1-3. Propiedades fisicoquímicas de las sustancias húmica ^[55].

Los ácidos húmicos (Figura 1-4) son de color pardo oscuro, poseen diversos grupos funcionales, son solubles en medio alcalino y precipitan al acidificarse el medio. Son la mayor fracción extraíble de las sustancias húmicas.

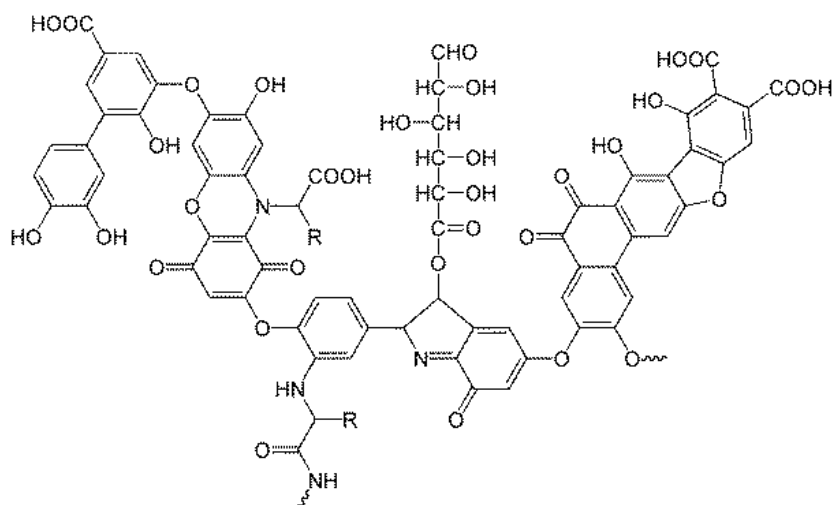


Figura 1-4. Estructura modelo de los ácidos húmicos.

Los ácidos fúlvicos (Figura 1-5) son de color marrón amarillento, son solubles tanto en medio alcalino como ácido, poseen menor peso molecular que los ácidos húmicos, mayor proporción de cadenas alifáticas y son más ricos en grupos fenólicos, hidroxílicos, carboxílicos y cetónicos. Son más abundantes en aguas naturales que los ácidos húmicos^[56].

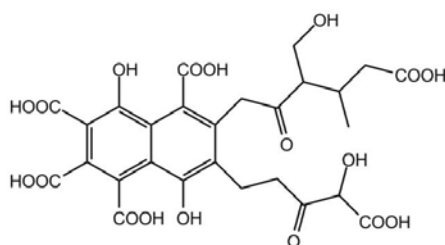


Figura 1-5. Estructura modelo de los ácidos fúlvicos.

Las huminas son de color negro, y son insolubles aun en medio alcalino.

1.1.10.2 Aplicaciones de las Sustancias húmicas

Las propiedades químicas que poseen las sustancias húmicas les permiten ser empleadas para gran diversidad de aplicaciones agrícolas, industriales, medioambientales y biomédicas.

El principal empleo de las sustancias húmicas en la química medioambiental es en la eliminación de metales tóxicos, contaminantes orgánicos de origen antrópico y otros contaminantes del agua. En este sentido, en los últimos años, han sido ampliamente estudiadas potenciales aplicaciones de las sustancias húmicas para la eliminación de diferentes contaminantes de las aguas^[57].

1.1.10.3 SBO aislados a partir de residuos sólidos urbanos para aplicación de proceso foto-Fenton en condiciones cercanas a la neutralidad

Recientemente se han obtenido sustancias tipo húmicas, también llamadas Sustancias Bio-Orgánicas Solubles (SBO) a partir de residuos sólidos urbanos. Estas sustancias están compuestas por una mezcla de macromoléculas que abarcan un amplio rango de pesos moleculares medios (67-463 kg/mol) y consisten en largas cadenas alifáticas, anillos aromáticos y grupos funcionales que contienen oxígeno y nitrógeno^[57].

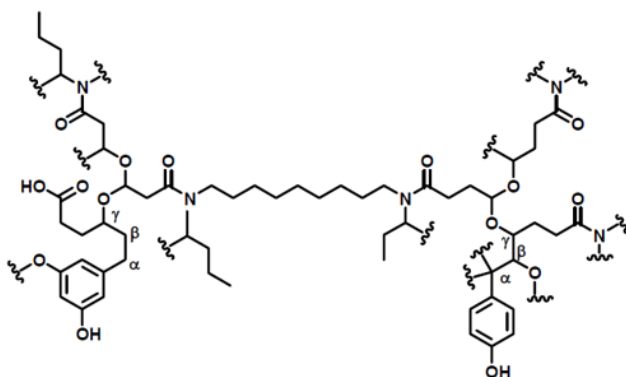


Figura 1-6. Representación de la estructura modelo para SBO aislado a partir de residuos sólidos urbanos.

En la Figura 1-6 se observa que estas sustancias muestran similitudes estructurales básicas con los ácidos húmicos (Figura 1-4) y fúlvicos (Figura 1-5) que tienen un papel medioambiental muy importante, especialmente en la descontaminación de aguas. En este sentido, resulta interesante el posible uso de estas sustancias para la eliminación de contaminantes en fase acuosa, ya que lleva el beneficio añadido de que se estaría revalorizando un residuo. Los estudios con este tipo de sustancias son escasos, aunque existen trabajos recientes que han demostrado su capacidad para actuar como fotosensibilizadores en la degradación de clorofenoles^[58], colorantes y fármacos^[59,60,61]. Esta capacidad de degradar contaminantes orgánicos en presencia de luz está relacionada con la generación fotoquímica de especies reactivas tales como el radical HO• y el oxígeno singlete ($O_2(a^1\Delta_g)$)^[62].

Otra posible aplicación de estas sustancias, teniendo en cuenta su estructura, es su empleo como complejantes del hierro para procesos foto-Fenton operados en condiciones de pH cercanas a la neutralidad (tal como se menciona en la Sección 1.1.9). Además, estas sustancias poseen cantidades significativas de hierro en su composición (0.1-0.8%), por lo que cabría esperar que facilitaran el proceso foto-Fenton sin la necesidad de adicionar Fe(III). Existen estudios sobre la degradación del colorante catiónico cristal violeta^[59], cuyos resultados demostraron que a pesar de que el colorante experimenta cierta fotólisis, la adición de los SBO obtenidos a partir de residuos sólidos mejora el proceso y que la combinación de SBO con peróxido de hidrógeno mejora aún más la degradación.

1.2 Objetivos Generales

Por los aspectos abordados en la Introducción se propone como objetivo central de la presente Tesis Doctoral un estudio sistemático de diferentes sistemas Fenton modificados en fase homogénea. Como estrategias para poder operar a valores de pH cercanos a la

neutralidad, por un lado, se han empleado dos tipos diferentes de agentes complejantes de Fe(III) (Capítulos 3 y 4), y por otro se han realizado estudios empleando Cu(II) como catalizador (Capítulo 5). En estos sistemas se ha investigado la degradación de una amplia variedad de contaminantes, con diferentes estructuras químicas y provenientes de distintas fuentes.

1.2.1 Objetivos específicos

La actividad catalítica de un sistema Fenton modificado está fuertemente influenciada por factores tales como: la especiación del hierro (particularmente la formación de complejos), la reactividad de las especies de hierro frente al H_2O_2 y la estabilidad de los complejos en el medio de reacción. Por este motivo, para una evaluación apropiada del potencial práctico de diferentes sistemas Fenton modificados, el presente trabajo de Tesis tiene como uno de sus objetivos particulares el estudio detallado de las propiedades de los complejos formados entre el catalizador y especies presentes en altas concentraciones en el medio de reacción, tales como los sustratos a degradar o los aditivos empleados.

El mecanismo de Fenton involucra una gran cantidad de reacciones y parámetros a tener en cuenta. Es sabido que para los sistemas basados en especies de Fe(III), la etapa limitante de la cinética es la reducción de Fe(III) a Fe(II), por lo que la comprensión de los factores que pueden afectar la reducción de especies de Fe(III) reviste particular relevancia. Debido a que la producción de Fe(II) a través de reacciones térmicas puede ser sustancialmente afectada por la especiación del Fe(III), en el presente trabajo de Tesis se planteó como uno de los objetivos particulares evaluar la tendencia de diferentes complejos a participar en caminos reductivos.

Dado que estudios previos han demostrado que las sustancias tipo húmicas (SBO) pueden ser aditivos interesantes para la remoción de contaminantes a valores de pH levemente ácidos y considerando que estos compuestos presentan propiedades surfactantes, otro de los objetivos particulares del presente trabajo de Tesis fue el empleo de SBO como

aditivos para el tratamiento foto-Fenton de un contaminante escasamente soluble (Tiabendazol, TBZ) en concentraciones cercanas o por encima de su límite de solubilidad. En este contexto se realizaron tanto ensayos cinéticos como estudios de interacción para los sistemas contaminante/catalizador/aditivo/oxidante. Asimismo, para los sistemas que presentaron la mayor eficiencia, se realizaron ensayos en una planta piloto de detoxificación solar, y se efectuó un monitoreo detallado de ciertos parámetros del medio de reacción a lo largo del tratamiento tales como cambios en la toxicidad, espectros UV-vis, y concentración de especies orgánicas mediante cromatografía líquida de alta resolución (HPLC).

Los sistemas basados en el empleo de Cu(II) como catalizador han sido mucho menos estudiados que los sistemas basados en el empleo de Fe(III). Esto se debe principalmente a que el Cu(II) presenta mayor toxicidad y menor actividad catalítica a temperatura ambiente que el Fe(III). Sin embargo, el Cu(II) presenta actividad en un mayor rango de pH que el Fe(III) y recientemente se ha encontrado para sistemas operados a temperaturas moderadas que los sistemas basados en Cu(II) presentan velocidades de tratamiento comparables con las observadas para los sistemas basados en Fe(III). En este contexto, uno de los objetivos particulares de esta Tesis ha sido el estudio detallado de la influencia de las condiciones iniciales de reacción tanto sobre la especiación del catalizador como sobre las velocidades de tratamiento de diferentes contaminantes.

Finalmente, a lo largo del desarrollo de esta Tesis se han aplicado diferentes métodos quimiométricos para interpretar datos espectroscópicos multivariados registrados en los sistemas bajo estudio. En este sentido otro de los objetivos del presente trabajo ha sido tanto extraer información acerca de los equilibrios involucrados y del comportamiento cinético de diferentes sistemas como evaluar el alcance y las limitaciones de estos métodos como herramientas para abordar el estudio de Procesos Avanzados de Oxidación.

1.3 Bibliografía

- [1] Rodríguez M. (2003). *Fenton and UV-vis based advanced oxidation processes in wastewater treatment: Degradation, mineralization and biodegradability enhancement*. Tesis Doctoral, Departamento de Ingeniería Química y Metalúrgica, Universidad de Barcelona.
- [2] Brundtland Commission. (1987). World commission on environment and development. *Our common future*.
- [3] Muñoz Ortiz I. (2006). *Life Cycle Assessment as a tool for Green Chemistry: Application to Different Advanced Oxidation Processes for wastewater treatment*. Tesis Doctoral, Departamento de Química-Física, Universidad Autónoma de Barcelona.
- [4] Seguí Amórtégui L. A. (2004). *Sistemas de regeneración y reutilización de aguas residuales. Metodología para el análisis técnico-económico y casos*. Tesis Doctoral, Departamento de Ingeniería y Tecnología del Medio Ambiente, Universidad Politécnica de Catalunya.
- [5] Wang X., Chen S., Gu X., Wang K. (2009). Pilot study on the advanced treatment of landfill leachate using combined coagulation, Fenton oxidation and biological aerated filter process. *Waste Management* 29, 1354-1358.
- [6] García-Montañó J. (2007). *Combination of Advanced Oxidation Processes and biological treatments for commercial reactive azo dyes removal*. Tesis Doctoral, Departamento de Química, Universidad Autónoma de Barcelona.
- [7] Rivas F. J., Beltrán F. J., Carvalho F., Acedo B., Gimeno O. (2004). Stabilized leachates: sequential coagulation-flocculation plus chemical oxidation process. *Journal of Hazardous Materials* 116, 95-102.
- [8] Lapertot M., Ebrahimi S., Dazio S., Rubinelli A., Pulgarin C. (2007). Photo-Fenton and biological integrated process for degradation of mixture of pesticides. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 187, 40-40.
- [9] Domènech X., Jardim W. F., Litter M. I. (2001). Procesos avanzados de oxidación para la eliminación de contaminantes. *Programa Iberoamericano de Ciencia y Tecnología para el Desarrollo (CYTED)* 3–26.

- [10] Sarria V., Pulgarin C. (2004). Desarrollo de procesos fotoquímicos y biológicos acoplados como una alternativa natural para el tratamiento de aguas. *Seminario Internacional de Métodos Naturales para el Tratamiento de Aguas Residuales* 108-115.
- [11] Zapata A., Oller I., Bizani E., Sanchez-Pérez J.A., Maldonado M.I., Malato S. (2009). Evolution of operational parameters involved in solar photo-Fenton degradation of a comercial pesticide mixture. *Catalysis Today* 144, 94-99.
- [12] Melero J.A., Martínez F., Botas J.A., Molina R., Pariente M.I. (2009). Heterogeneous Catalytic Wet Peroxide Oxidation Systems for the treatment of an Industrial Pharmaceutical Wastewater. *Water Research* 16, 4010-4018.
- [13] Navarro Abellán M. (2008). *Advanced oxidation proceses applied to the elimination of sulfamethoxazole and trimethoprim*. Tesis Doctoral, Departamento de Ingeniería Química, Universidad de Barcelona.
- [14] Bauer R., Fallmann H. (1997). The Photo-Fenton oxidation. A cheap and efficient wastewater treatment method. *Research on Chemical intermediates* 23, 341-354.
- [15] Parag R. C., Aniruddha B. P. (2004). A review of imperative technologies for wastewater treatment I: oxidation technologies at ambient conditions. *Advances in Environmental Research* 8, 501-555.
- [16] Neyens E., Baeyens J. (2003). A review of classic Fenton's peroxidation as an advanced oxidation technique. *Journal of Hazardous Materials* 98, 33-50.
- [17] Rodríguez M., Sarria V., Esplugas S., Pulgarin C. (2002). Photo-enton treatment of biorecalcitrant wastewater generated in textile activities: biodegradability of the phototreated solution. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 151, 129-135.
- [18] Sirés I., Garrido J.A., Rodríguez R.M., Brillas E., Oturan N., Oturan, M.A. (2007). Catalytic behavior of the $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ system in the electro-Fenton degradation of the antimicrobial chlorophene. *Applied Catalysis B: Environmental* 72, 382-394.
- [19] Segura Y., Molina R., Martínez, F., Melero J.A. (2009). Integrated heterogeneous sono-photo Fenton processes for the degradation of phenolic aqueous solutions. *Ultrasonics Sonochemistry* 16, 417-424.
- [20] Zainal Z., Lee C.Y., Hussein M.Z., Kassim, M.Z., Yusof N.A. (2005). Electrochemical-assisted photodegradation of dye on TiO_2 thin films: investigation on the effect of operational parameters. *Journal of Hazardous Materials* 118, 197-203.

- [21] Pignatello J. J., Oliveros E., MacKay, A. (2006). Advanced Oxidation Processes for Organic Contaminant Destruction Based on the Fenton Reaction and Related Chemistry. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology* 36, 1–84.
- [22] Fenton H.J.H. (1894). *Journal of the Chemical Society, Transactions* 65, 899 - 910.
- [23] Haber F., Weiss J. (1934). The Catalytic Decomposition of Hydrogen Peroxide by Iron Salts. *Proceedings of the Royal Society of London Serie A* 147, 332-351.
- [24] Barb W.G., Baxendale J.H., George P., Hargrave K.R. (1951). Reactions of ferrous and ferric ions with hydrogen peroxide. *Transactions Faraday Society* 47, 462 -499.
- [25] Barb W.G., Baxendale, J.H., George P., Hargrave K.R. (1951). Reactions of ferrous and ferric ions with hydrogen peroxide. Part II. The ferric ion reaction. *Transactions Faraday Society* 47, 591 -616.
- [26] Gözmen B., Oturan M.A., Oturan N., Erbatur O. (2003). Indirect electrochemical treatment of bisphenol A in water via electrochemically generated Fenton's reagent. *Environmental Science and Technology* 37, 3716-3723.
- [27] Brillas E., Baños M.A., Camps S., Arias C., Cabot P.-L., Garrido J.A., Rodríguez R.M. (2004). Catalytic effect of Fe^{2+} , Cu^{2+} and UVA light on the electrochemical degradation of nitrobenzene using an oxygen-diffusion cathode. *New Journal of Chemistry* 28, 314-322.
- [28] Sun Y., Pignatello J.J. (1993). Photochemical reactions involved in the total mineralization of 2,4-D by $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$. *Environmental Science and Technology* 27, 304–310.
- [29] Nichela D., Carlos L., Einschlag F.G. (2008). Autocatalytic oxidation of nitrobenzene using hydrogen peroxide and Fe(III). *Applied Catalysis B: Environmental* 82, 11-18.
- [30] Gabriel J., Baldrian P., Verma P., Cajthaml T., Merhautová V., Eichlerová I., Stoytchev I., Trnka T., Stopka P., Nerud F. (2004). Degradation of BTEX and PAHs by Co(II) and Cu(II)-based radical-generating systems. *Applied Catalysis B: Environmental* 51, 159–164.
- [31] Shin S., Yoon H., Jang J. (2008). Polymer-encapsulated iron oxide nanoparticles as highly efficient Fenton catalysts. *Catalysis Communications* 10, 178-182.
- [32] Liao Q., Sun J., Gao L. (2009). Degradation of Phenol by Heterogenous Fenton Reaction Using Multi-walled Carbon Nanotube Supported Fe_2O_3 Catalyst. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 345, 95-100.

- [33] Garrido-Ramírez E.G., Theng B.K.G., Mora M.L. (2010). Clays and oxide minerals as catalysts and nanocatalysts in Fenton-like reactions. *Applied Clay Science* 47, 182-192.
- [34] Tokumura M., Znad H.T., Kawase Y. (2006). Modeling of an external light irradiation slurry photoreactor: UV light or sunlight-photoassisted Fenton discoloration of azo-dye Orange II with natural mineral tourmaline powder. *Chemical Engineering Science* 61, 6361-6371.
- [35] Tekbaş M., Yatmaz H.C., Bektaş N. (2008). Heterogeneous photo-Fenton oxidation of reactive azo dye solutions using iron exchanged zeolite as a catalyst. *Microporous and Mesoporous Materials* 115, 594-602.
- [36] Zhao Y., Jiangyong H., Chen H. (2010). Elimination of estrogen and its estrogenicity by heterogeneous photo-Fenton catalyst β -FeOOH/resin. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 212, 94-100.
- [37] Arslan-Alaton I., Tureli G., Olmez-Hanci T. (2009). Treatment of azo dye production wastewaters using Photo-Fenton-like advanced oxidation processes: Optimization by response surface methodology. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 202, 142-153.
- [38] Farias J., Albizzati E. D., Alfano O. M., (2009). Kinetic study of photo-Fenton degradation of formic acid combined effects of temperature and iron concentration. *Catalysis Today* 144, 1279-1288.
- [39] Pérez M., Torrades F., Doménech X., Peral J. (2002). Removal of organic contaminants in paper pulp treatment effluents under Fenton and Photo-Fenton conditions. *Applied Catalysis B: Environmental* 36, 63-74.
- [40] Pérez M., Torrades F., Doménech X., Peral J. (2001). Fenton and Photo-Fenton oxidation of textile effluents. *Water Research* 36, 2703-2710.
- [41] Kuo G. W. (1992). Decolorizing dye wastewater with Fenton's reagent. *Water Research* 26, 881-886.
- [42] Zhang H., Choi H.J., Huang C. (2005). Optimization of Fenton process for the treatment of landfill leachate. *Journal of Hazardous Materials* 125, 166-174
- [43] Torrades F., Núñez L., García-Hortal J. A., Peral J. (2008). Fenton and Photo-Fenton oxidation of a model mixture of dyes - overall kinetic analysis. *Coloration Technology* 124, 370-374.

- [44] Santos-Juanes L., Amat A.M., Arques A. (2017). Strategies to Drive Photo-Fenton Process at Mild Conditions for the Removal of Xenobiotics from Aqueous Systems. *Current Organic Chemistry* 21, 1-10.
- [45] García S., Mora M., Vicente R., Sabater C., Castillo M., Arques A., Amat A. (2016). Gaining further insight into photo-Fenton treatment of phenolic compounds commonly found in food processing industry. *Chemical Engineering Journal* 288, 126-136.
- [46] Katsumata H., Sada M., Kaneco S., Suzuki T., Ohta K., Yobiko Y. (2008). Humic acid degradation in aqueous solution by photo-Fenton process. *Chemical Engineering Journal* 137, 225-230.
- [47] Gutiérrez-Zapata, H., Rojas K., Sanabria J., Rengifo-Herrera J. (2016). 2,4-D abatement from groundwater samples by photo-Fenton processes at circumneutral pH using naturally iron present. Effect of inorganic ions. *Environmental Science and Pollution Research* 24, 6213–6221.
- [48] Santos-Juanes L., Amat A., Arques A., Bernabeu A., Silvestre M., Vicente R. (2008). Activated sludge respirometry to assess solar detoxification of a metal finishing effluent. *Journal of Hazardous Materials* 153, 905-910.
- [49] García Einschlag F., Braun A., Oliveros E. (2015). Fundamentals and Applications of the Photo-Fenton Process to Water Treatment. En *Environmental Photochemistry Part III*. (pp 301-342). Springer, Cham.
- [50] Souza B., Dezotti M., Boaventura, R., Vilar V. (2014). Intensification of a solar photo-Fenton reaction at near neutral pH with ferrioxalate complexes: A case study on diclofenac removal from aqueous solutions. *Chemical Engineering Journal*. 256, 448-457.
- [51] Oller I., Malato S., Sánchez-Pérez JA. (2015). Combination of Advanced Oxidation Processes and biological treatments for wastewater decontamination-a review. *Science of the Total Environment* 409(20), 4141-66.
- [52] Miralles-Cuevas S., Oller I., Ruíz-Delgado A., Cabrera-Reina A., Cornejo-Ponce L., Malato S. (2018). EDDS as complexing agent for enhancing solar advanced oxidation processes in natural water: Effect of iron species and different oxidants. *Journal of Hazardous Materials* 3894(18), 30170-5.
- [53] Tonelli D., Seeber R., Ciavatta C., Gessa C. (1997). Extraction of humic acids from a natural matrix by alkaline pyrophosphate. Evaluation of the molecular weight of fractions obtained by ultrafiltration. *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry* 359, 555-560.

- [54] MacCarthy, P. (2001). The principles of humic substances: An introduction to the first principle. *Special Publication-Royal Society of Chemistry* 273, 19-30.
- [55] Stevenson, F. J. (1994). *Humus chemistry: genesis, composition, reactions*. John Wiley & Sons.
- [56] Ma H., Allen H. E., Yin Y. (2001). Characterization of isolated fractions of dissolved organic matter from natural waters and a wastewater effluent. *Water Research* 35, 985-996.
- [57] Prevot, A. B., Avetta, P., Berto, S., Daniele, P. G., Tabasso, S., Mainero, D., & Montoneri, E. (2015). Soluble Bio-based Substances Obtained from Urban Wastes: Isolation and Characterization. En *Soluble Bio-based Substances Isolated From Urban Wastes* (pp. 1-16). Springer, Cham.
- [58] Montoneri E., Mainero D., Boffa V., Perrone D. G., Montoneri C. (2011). Biochemenergy: a project to turn an urban wastes treatment plant into biorefinery for the production of energy, chemicals and consumer's products with friendly environmental impact. *International Journal of Global Environmental Issues* 11, 170.
- [59] Avetta P., Bella F., Bianco Prevot A., Laurenti E., Montoneri E., Arques A., Carlos, L. (2013). Waste cleaning waste: Photodegradation of monochlorophenols in the presence of waste-derived photosensitizer. *ACS Sustainable Chemistry and Engineering* 1, 1545-1550.
- [60] Gomis J., Vercher R. F., Amat A. M., Mártire D. O., Gonzalez M. C., Bianco Prevot A., Carlos, L. (2013). Application of soluble bio-organic substances (SBO) as photocatalysts for wastewater treatment: Sensitizing effect and photo-Fenton-like process. *Catalysis Today* 209, 176-180.
- [61] Gomis J., Bianco Prevot A., Montoneri E., Gonzalez M. C., Amat A. M., Mártire D. O., Carlos, L. (2014). Waste sourced bio-based substances for solar-driven wastewater remediation: Photodegradation of emerging pollutants. *Chemical Engineering Journal* 235, 236-243.
- [62] Carlos L., Mártire D. O. (2015). Photogeneration of Reactive Oxygen Species by SBO and Application in Waste-Water Treatment. En *Soluble Bio-based Substances Isolated From Urban Wastes* (pp. 17-28). Springer, Cham.

CAPÍTULO 2

MATERIALES Y MÉTODOS

2. MATERIALES Y MÉTODOS

2.1. Contaminantes y reactivos

2.1.1. Contaminantes

Durante el desarrollo de este trabajo de Tesis se realizaron experimentos usando como contaminantes modelo a compuestos provenientes de diversas fuentes. Se emplearon cuatro derivados del ácido benzoico, dos funguicidas, un herbicida y tres colorantes.

La serie de derivados del Ácido Benzoico empleada en el Capítulo 3 incluye los siguientes compuestos: Ácido 2-hidroxibenzoico (2HBA) (usado principalmente como precursor de la aspirina), Ácido 2,4-dihidroxibenzoico (2,4dHBA), Ácido 2-hidroxi-5-nitrobenzoico (2H5NBA) y el Ácido 2-hidroxi-4-nitrobenzoico (2H4NBA) (estos últimos 3 compuestos son empleados como precursores químicos en síntesis orgánica)^[1].

Para los estudios presentados en el Capítulo 4, relacionados con sistemas foto-Fenton modificados por la presencia de SBO, se emplearon como contaminantes modelo productos frecuentemente empleados en la industria agrícola: Tiabendazol, Flusilazol y 2,4D. El Tiabendazol (2-(4-Tiazolil)benzimidazol o TBZ) es un funguicida de la industria de la papa y la batata de cuya ingesta pueden sobrevenir problemas como somnolencia, náuseas, vómitos, mareo y/o anorexia^[2]. El Flusilazol (Bis(4-fluorfenil)(metil)(1H-1,2,4-triazol-1-ilmetil)silano) es un funguicida empleado en la industria del maíz y la remolacha azucarera que tiene propiedades disruptivas del sistema endócrino^[3]. El 2,4 D (Ácido 2,4-diclorofenoxiacético) es un herbicida sistémico hormonal auxínico muy común, usado en el control de malezas de hoja ancha^[4]. Es el tercer herbicida más ampliamente utilizado en Norteamérica, y el más usado en el mundo.

Los colorantes utilizados para los tratamientos de degradación en sistemas Cu(II)/H₂O₂, investigados en el Capítulo 5, fueron el Negro Ácido 1, el Naranja G y la Alizarina Roja. El Negro Ácido 1 es un colorante ácido, sintético y diazoico. Tiene diversos usos, entre los más importantes se pueden enumerar los siguientes: teñido de todo tipo de fibras naturales y sintéticas; formulación de pinturas y tintas; aplicación en plásticos y cuero; empleo en ensayos bioquímicos para la tinción de proteínas y también para el revelado de

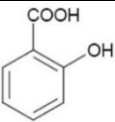
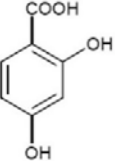
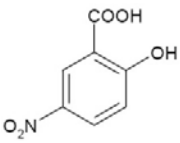
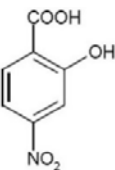
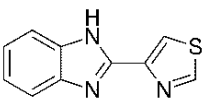
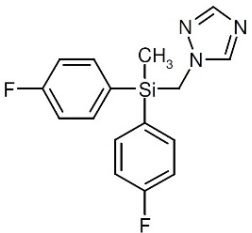
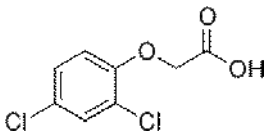
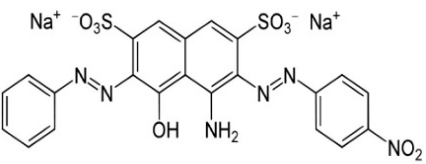
huellas dactilares. En lo que respecta a la toxicidad de este colorante, se conoce que es tóxico por ingestión, mientras que su inhalación causa irritación y daño al tracto respiratorio. Los síntomas a la exposición del Negro Ácido 1 pueden incluir tos y dificultad para respirar. El contacto repetido con la piel provoca el teñido y también puede desarrollar quemaduras, erupciones con enrojecimiento y dolor o irritación en los ojos^[5].

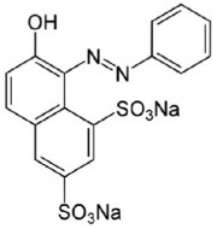
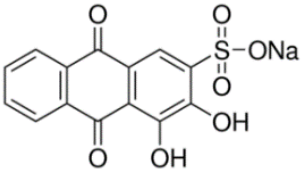
El Naranja G, también llamado Naranja Ácido 10, es un colorante ácido, sintético y azoico. Su principal utilización es como tinte histológico, aunque también es utilizado para la tinción de fibras textiles, plásticos y en fotografía. Este colorante es nocivo para el tracto respiratorio si es inhalado, y por contacto puede provocar irritación en ojos y piel. Además, ha demostrado ser tóxico para roedores, cerdos y fauna acuática^[6-8].

La Alizarina Roja S es un colorante antraquinónico, tipo mordiente, debido a que su grupo α -OH, reacciona con los iones metálicos formando complejos cuyo color varía con el catión empleado y las condiciones de reacción. Es un compuesto orgánico que ha tenido un rol destacado como tinte para algodón, lana y seda. Además, se lo utiliza como indicador ácido-base (amarillo a $\text{pH} \leq 5.5$ y rojo a $\text{pH} \geq 6.8$)^[9]. En la práctica clínica es utilizado para teñir el líquido sinovial y analizar el contenido de cristales básicos de fosfato de calcio. En el ámbito de la geología, es utilizado para la detección de minerales como el carbonato de calcio, calcita y aragonita^[10, 11]. Este colorante está considerado citotóxico, carcinogénico y genotóxico^[8].

En la Tabla 2-1 se resumen los contaminantes empleados.

Tabla 2-1. Nombre, estructura química y procedencia de los contaminantes emergentes empleados en la presente tesis.

Compuesto	Estructura química	Pureza	Procedencia
Ácido 2-hidroxibenzoico		>98%	Fluka
Ácido 2,4-dihidroxibenzoico		>98%	Fluka
Ácido 2-hidroxi-5-nitrobenzoico		99%	Sigma-Aldrich
Ácido 2-hidroxi-4-nitrobenzoico		97%	Sigma-Aldrich
Tiabendazol		99%	Sigma-Aldrich
Flusilazol		99%	Sigma-Aldrich
Ácido 2,4-diclorofenoxiacético		99%	Sigma-Aldrich
Negro de Amido		Microscopía	Anedra

Naranja G		Microscopía	Anedra
Alizarina Red S		Microscopía	Biopack

2.1.2. Reactivos

En la Tabla 2-2 se muestran los reactivos y disolventes químicos empleados en la presente Tesis, se incluye su fórmula química, procedencia comercial, grado de pureza y el uso en el que han sido empleados. En todos los ensayos en fase acuosa se empleó agua ultra pura de grado Milli-Q.

Tabla 2-2. Reactivos y disolventes químicos generales empleados en la presente tesis.

Producto	Fórmula Química	Procedencia	Pureza	Uso
Acetonitrilo	CH ₃ CN	Merck	Grado HPLC	HPLC
Metanol	CH ₃ OH	Merck	Grado HPLC	HPLC y como Scavenger
Ácido fórmico	HCOOH	Panreac	85%	HPLC
Ácido fosfórico	H ₃ PO ₄	Cicarelli	85%	HPLC
Peróxido de hidrógeno	H ₂ O ₂	Panreac	30% (p/v)	tipo y Foto-Fenton
Ácido Sulfúrico	H ₂ SO ₄	Panreac	85%	Ajuste de pH
Hidróxido de Sodio	NaOH	Merck	99%	Ajuste de pH

Citrato de sodio	$\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$	Merck	99%	Fenton
Oxalato de sodio	$\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$	Merck	99%	Fenton
Cloruro férrico	$\text{FeCl}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Panreac	99%	Complejación y Fenton
Hidroquinona	$\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_2$	Fluka	99%	Ensayos de reducción Fe(III)
Catecol	$\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_2$	Fluka	99%	Ensayos de reducción Fe(III)
4-Nitro-catecol	$\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_4$	Fluka	99%	Ensayos de reducción Fe(III)
Sulfato Cúprico	$\text{CuSO}_4\cdot 5\text{H}_2\text{O}$	Merck	99%	Complejación y Fenton
DMSO	$\text{C}_2\text{H}_6\text{OS}$	Merck	99%	Scavenger

Como se mencionó en la introducción, el SBO empleado en todas las determinaciones fue el CVT230, que fue provisto por la Universidad de Torino, Italia. Las SBO utilizados fueron aislados a partir de residuos urbanos tratados en la Planta de tratamiento de residuos Acea Pinerolese Industriale SpA en Pinerolo, Italia, y procesados en la planta piloto de Rivarolo^[12]. En primer lugar se realizó un compostaje de residuos de poda y jardinería estacionados por 230 días. Este material fue tratado mediante una digestión alcalina en una planta piloto en Rivarolo. La planta cuenta con un reactor de 500 L calefaccionado eléctricamente, una membrana de ultrafiltración polisulfónica de 102 cm de largo y 10,1 cm de diámetro y un horno de secado con ventilación forzada. El compostaje fue digerido a pH = 13 durante 4 horas a 60°C, con una relación agua-sólido de 4 V/m. La mezcla sólida-líquida resultante se dejó estacionar para separar la fase líquida que contiene el material hidrolizado soluble. Dicho líquido se hizo circular por la membrana de ultrafiltración a un flujo tangencial de 40 L/h, a una presión interna de 7 bar y una presión externa de 4,5 bar.

El sólido retenido por la membrana fue posteriormente secado en el horno con ventilación forzada a 60°C^[12].

2.2. Reactores

Para la realización de los ensayos foto-Fenton se emplearon reactores de distinta geometría y características los cuales se describen a continuación.

2.2.1. Reactor UV

Se empleó un reactor cilíndrico de vidrio de 500 ml de capacidad (Figura 2-1), en el que la muestra se mantiene en constante agitación magnética. Cuenta con una camisa de refrigeración por la que se hace recircular agua termostatzada, de forma que el sistema se mantiene a una temperatura constante (25 °C en ensayos con Fe(III) y entre 50 y 70 °C para ensayos con Cu(II)) y con burbujeo continuo de aire sintético (calidad analítica). En la parte superior cuenta con dos salidas, una para la salida del aire y otra para la toma de muestras. Asimismo, en la parte superior central posee un asiento donde se coloca la lámpara. Para los ensayos en este reactor, se utilizó una lámpara de mercurio de media presión, modelo Philips HPK 125W (Figura 2-1). Esta lámpara está equipada con una camisa de vidrio de borosilicato que filtra la radiación de longitudes de onda menores a 300 nm.



Figura 2-1. Reactor UV.

El espectro de irradiancia de la lámpara se muestra en la Figura 2-2.

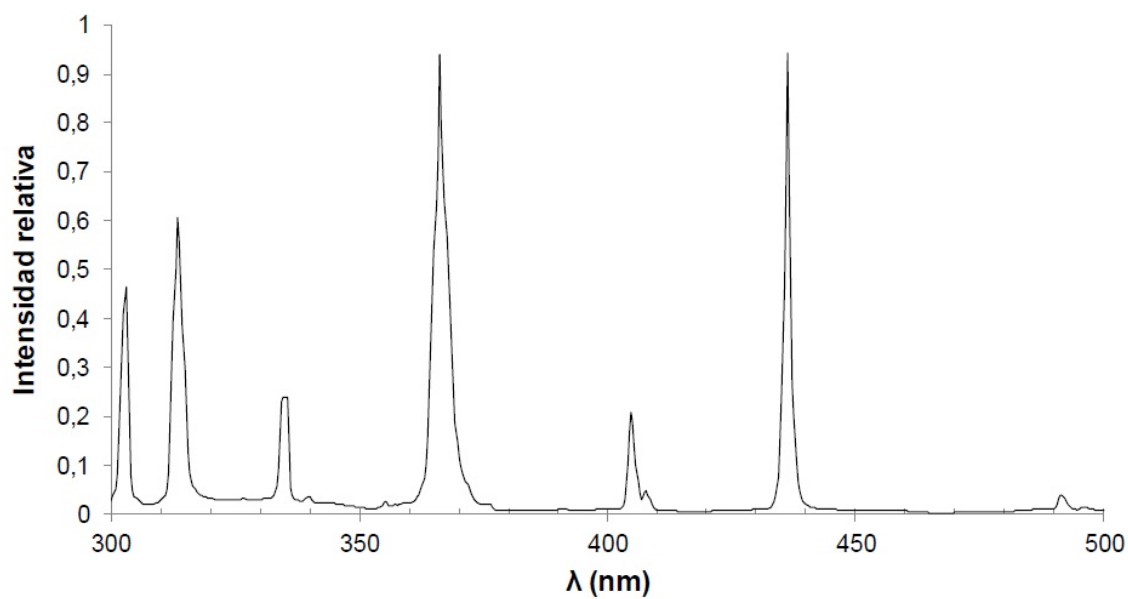


Figura 2-2. Espectro de irradiancia de la lámpara de mercurio de media presión, modelo Philips HPK 125W.

2.2.2. Simulador solar

Para los experimentos a escala de laboratorio también se empleó un simulador solar de la casa comercial de ABET Technologies, modelo 11014 Sun 2000 (Figura 2-3). Este simulador se encuentra equipado con una lámpara de xenón de 550 w que genera un espectro uniforme similar al que llega a la superficie de la tierra procedente de la radiación solar. El equipo cuenta con un reflector elipsoidal capaz de recoger el 70% de la radiación que produce la lámpara, que posteriormente se focaliza mediante un integrador óptico. Así se consigue que un haz de luz divergente sea recogido por las lentes que concentran la radiación en un área de 160x160 mm.

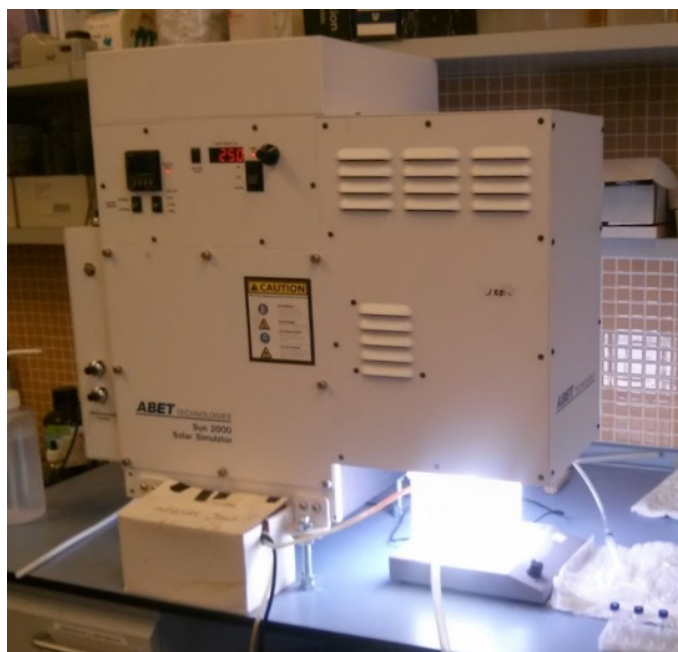


Figura 2-3. Simulador Solar de laboratorio.

El espectro de irradiancia de la lámpara se muestra en la Figura 2-4.

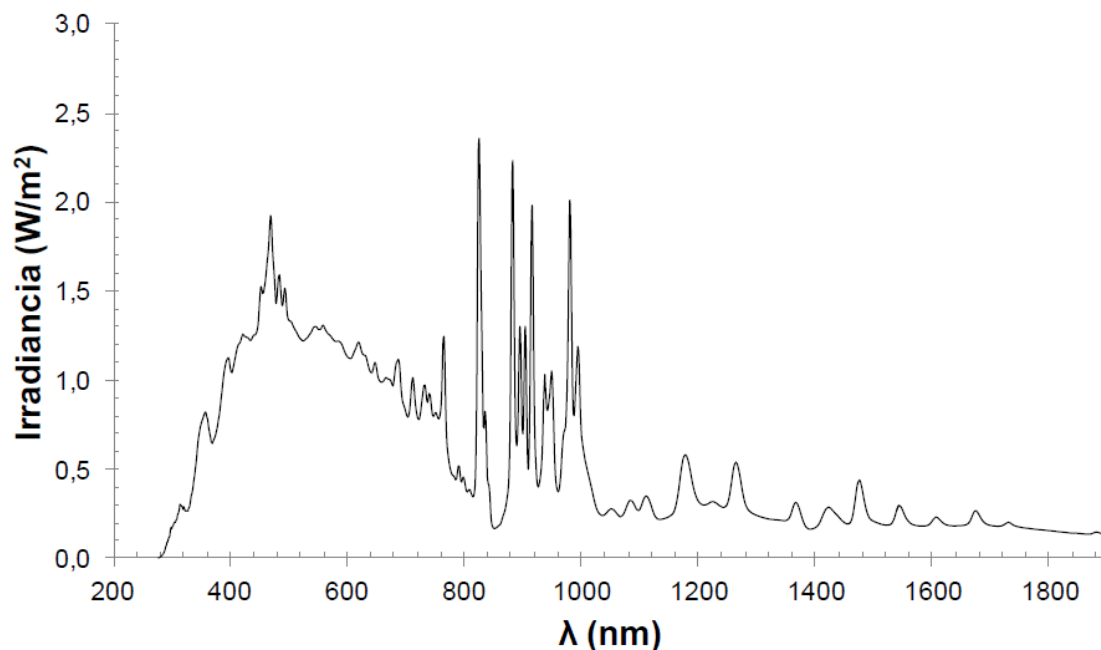


Figura 2-4. Espectro de irradiación del Simulador Solar Abet Sun 2000.

2.2.3. Fotorreactor solar CPC

Los captadores parabólicos compuestos (CPC) son los tipos de espejos más comúnmente empleados en reactores que utilizan la radiación solar para el tratamiento de aguas residuales. La configuración habitual incluye una combinación de captadores parabólicos y sistemas planos estáticos. Los sistemas basados en el uso de CPC están formados por reactores tubulares cilíndricos rodeados por una superficie de aluminio altamente anodizado. Los CPC además de proporcionar concentración solar mediante dispositivos estáticos, proporcionan las mejores ópticas para sistemas de baja concentración y pueden ser diseñados con un factor de concentración cercano a uno ($FC=1$), de forma que pueden captar toda la radiación UV que alcanza el área de apertura del CPC (tanto la directa como la difusa) y reconducirla al reactor (Figura 2-5).

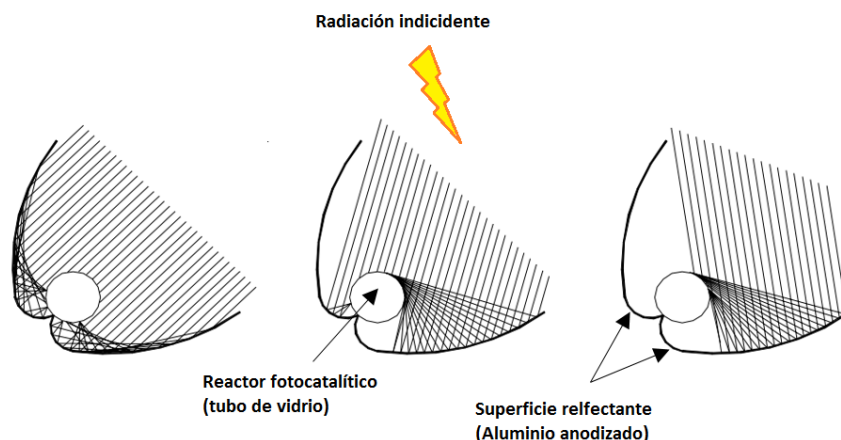


Figura 2-5. Radiación solar reflejada en un captador parabólico compuesto ($FC=1$).

La configuración más usual en el fotorreactor es la tubular, debido a la sencillez en el manejo del fluido. Dentro de la misma uno de los parámetros más importantes es el diámetro del tubo debido a que se debe garantizar una adecuada relación entre la distribución de la iluminación, la concentración del catalizador y la eficiencia del proceso catalítico. Los diámetros más habituales en este tipo de reactores son entre 25 y 50 mm. Un diámetro mayor dejaría más volumen de fluido sin iluminar y provocaría una disminución en la eficiencia del proceso, mientras que diámetros menores conllevarían un aumento de las pérdidas de carga. Otro factor que tiene una influencia importante es la forma en la que la radiación incide y la longitud del camino óptico que recorre la misma en su interior.

La superficie reflectante dirige y refleja la luz hacia el interior del reactor para conseguir el máximo aprovechamiento de la misma y evitar pérdidas. Los materiales empleados para la superficie reflectante en los reactores usados en procesos fotocatalíticos deben de tener elevada reflectividad en la región UV del espectro y resistencia a la degradación. Los materiales más empleados son: fluoropolímeros, materiales acrílicos, varios tipos de vidrio, aluminio anodizado y cuarzo.

Ensayos en Planta piloto

Para los ensayos con luz solar real se empleó una planta piloto de la casa comercial EXOSYSTEM modelo SOLARDETOX® ARCADUS-2005/0,25 de 5 L de capacidad. La planta dispone de un depósito desde el cual se impulsa la solución a tratar mediante una bomba centrífuga PanWorld 5PX-Z con rotor cerrado de polipropileno y fibra de vidrio. El volumen mínimo requerido por la planta es de 3,5 L para evitar la formación de burbujas de aire que dificulten un correcto funcionamiento, mientras que el volumen máximo que se puede emplear es de 5 L. La planta se compone de 4 tubos de borosilicato de 32 mm de diámetro y 750 mm de longitud, siendo el volumen total irradiado de 1,8 L. Los tubos se encuentran situados encima de concentradores tipo CPC de aluminio anodizado, la estructura se posiciona con una inclinación de 30° de acuerdo con la latitud local. La superficie útil irradiada es de 0,257 m² y la temperatura máxima de trabajo es de 55°C. Además, la planta se encuentra equipada con un radiómetro ACADUS 85 que permite medir tanto la radiación instantánea (W/m²) como la energía acumulada (W*h).



Figura 2-6. Planta piloto de fotocátalisis solar de 5L.

Método para la medición de la radiación solar

Como se ha comentado anteriormente la planta solar piloto cuenta con un radiómetro modelo ARCADUS 85 que permite medir tanto la radiación instantánea en cada momento como la acumulada a lo largo del tiempo que dura el tratamiento.

Dada la variación intrínseca de la radiación solar, la cantidad de fotones que ingresan al reactor no es proporcional al tiempo y resulta imprescindible aplicar un parámetro capaz de corregir este efecto. En este trabajo se ha empleado el parámetro t_{30w} , que se define como el tiempo necesario para alcanzar una radiación acumulada igual a la registrada en cada caso, suponiendo que se ha tenido una radiación constante de 30w/m^2 . El parámetro t_{30w} se calculó a través de la Ecuación 2.1.

$$t_{30w} (\text{min}) = \frac{R_{ac} \times 60 (\text{min/h}) \times V_i}{R_m \times A \times V_T} \quad \text{Ecuación 2.1}$$

Donde R_{ac} es la energía radiante acumulada en $\text{W}\cdot\text{h}$; V_i es el volumen irradiado en L; R_m es la radiación media considerada (30 w/m^2 en este caso); A es el área irradiada en m^2 ; y V_T es el volumen total de la planta.

2.3. Determinaciones Analíticas

2.3.1. Espectrofotometría UV-vis

Las mediciones espectrofotométricas se realizaron empleando distintos espectrofotómetros: se utilizó un equipo UV-Vis Agilent Cary 60 (Figura 2-7), el cual posee un software adecuado para registrar y almacenar los espectros. Este equipo, posee una lámpara Flash de Xenon con un rango espectral es $190 - 1100\text{ nm}$. La resolución espectral

empleada fue 1,5 nm y, de acuerdo con el fabricante, el equipo tiene un intervalo fotométrico entre -4 y 4 de absorbancia.



Figura 2-7. Espectrofotómetro UV-Vis Agilent Cary 60 empleado en la mayoría de las determinaciones.

El equipo es capaz de obtener espectros de manera automática fijando previamente el intervalo de longitudes de onda. Además, es posible colocar al instrumento en modo cinético para la medición de la absorbancia de una muestra a longitud de onda constante como función del tiempo.

También se empleó un espectrofotómetro de doble haz Shimadzu UV-1800, usando celdas de cuarzo de 0,2 cm o 1 cm de camino óptico y barriendo los espectros entre 200-800 nm con un ancho de rendija de 1 nm.

Finalmente, para los ensayos realizados en las instalaciones de la Universidad Politécnica de Valencia, se empleó un espectrofotómetro UV-visible de la marca HITACHI modelo UH5300. El equipo está provisto de una lámpara de flash de Xenón y un sistema óptico de doble haz.

2.3.2. Determinación de Fe(II)

El análisis de la concentración Fe(II) en las muestras fue realizado empleando una modificación del método colorimétrico que emplea o-fenantrolina^[13]. El fundamento del método se basa en la formación de un complejo estable de color rojo-anaranjado entre el Fe(II) y la o-fenantrolina. La reacción de formación del complejo se muestra a continuación:

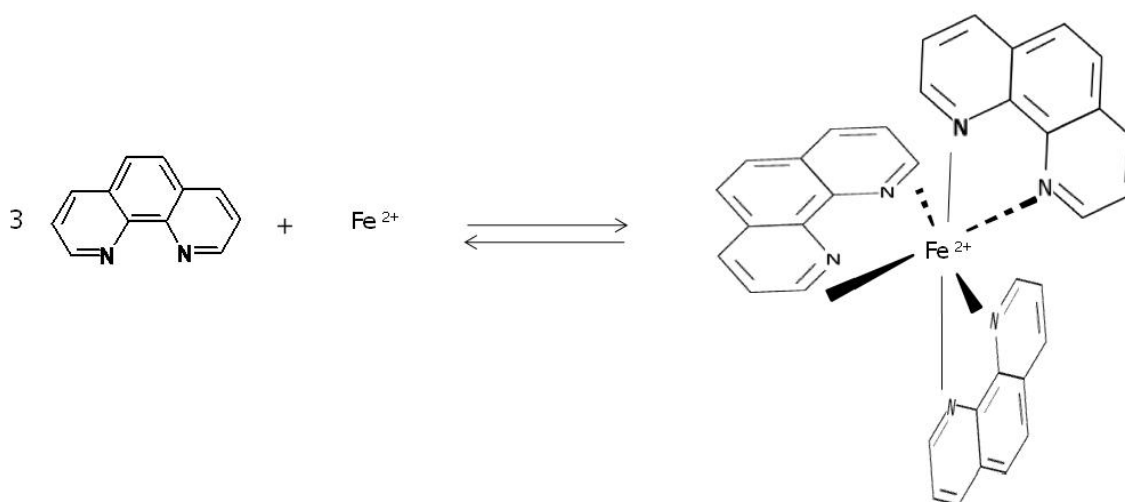


Figura 2-8. Reacción de formación del complejo entre Fe(II) y o-Fenantrolina.

En las condiciones del ensayo, la constante condicional de equilibrio para esta reacción vale $2,5 \times 10^6$ a 25°C. La formación cuantitativa del complejo se observa en el rango de pH comprendido entre 2 y 9. El complejo formado absorbe radiación en la región del visible presentando un máximo de absorción a 510 nm. Dado que la absorción de luz por el complejo sigue la ley de Lambert-Beer y considerando que ni el Fe(II) ni la o-fenantrolina absorben apreciablemente a 510 nm, la absorbancia de la solución a 510 nm puede emplearse para determinar la concentración del complejo y de esta manera la concentración de Fe(II) en la muestra. Este método fue modificado con el agregado de fluoruro de potasio (KF) a la solución de o-fenantrolina. La fuerte complejación del Fe(III) con los aniones fluoruro es usada para suprimir cualquier reducción del Fe(III) por parte de especies presentes en la mezcla de reacción después de tomada la muestra.

Soluciones: (a) o-fenantrolina 0,018 M, (b) Acetato de Sodio 0,7 M (c) Fluoruro de Potasio 0,02M (d) $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 0,001 M. Para lograr la disolución completa de la o-fenantrolina, la solución se agitó con bazo magnético y se calentó a una temperatura no mayor a 60°C por 30 min. Los cristales de $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2$ se disolvieron en 3 mL de H_2SO_4 (97%), después se llevó a volumen de 1 L con agua de calidad Milli-Q.

Procedimiento: Se mezclaron en iguales proporciones soluciones de o-fenantrolina, acetato de Sodio y KF. Se colocó 1 mL de la mezcla en un tubo de ensayo, después se agregó al tubo de ensayo una alícuota de 1 mL de muestra y se dejó que se desarrolle el complejo por 1 min. A continuación, se midieron los espectros de las soluciones en un rango entre 400 y 600 nm. Las celdas empleadas fueron de 1 cm de camino óptico. En los casos en los que la absorbancia superó el valor de 2 se emplearon celdas de 0,2 cm de camino óptico con el objeto de evitar pérdidas de linealidad en la adquisición de datos espectrofotométricos. Previo a los análisis de Fe(II) en las muestras, se realizó una curva de calibración usando una solución de $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ con el objeto de determinar el coeficiente de extinción molar del complejo a 510 nm ($\epsilon(\text{FePh}_3)_{510}$). De la solución patrón de $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ se prepararon varias disoluciones con diferentes concentraciones de Fe(II). Se tomaron alícuotas de cada solución y se mezclaron con la solución de o-fenantrolina, acetato de sodio y KF como se describió en el párrafo anterior. A partir de la curva de calibración obtenida, se calculó un valor para $\epsilon(\text{FePh}_3)_{510}$ de $11428 \text{ Lmol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$.

2.3.3. Determinación de Hierro Total

Para la determinación de hierro total en los ensayos foto-Fenton en solución se empleó nuevamente el método de la o-Fenantrolina descrito en la sección anterior para la cuantificación de Fe(II). Con el objeto de cuantificar el hierro total, todo el Fe(III) presente en solución debe ser previamente reducido a Fe(II). Asimismo, para un correcto empleo de esta técnica, debe tenerse en cuenta que la presencia de agentes oxidantes, como el peróxido de hidrógeno, interfieren en la medida del hierro ya que oxidan el ion ferroso a

férrico y éste no reacciona con la o-fenantrolina. Estos problemas se solucionan añadiendo ácido ascórbico en exceso, el cual reduce todo el Fe(III) a Fe(II).

Para la medida de hierro total se tomaron 4 mL de muestra, a los que se le añadió 1 mL de solución de 1,10-o-fenantrolina (0,1% p/v en agua destilada), 1 mL de solución reguladora (250 g/L de acetato de amonio y 700 ml/L de ácido acético en agua destilada) y una punta de espátula de ácido ascórbico. Posteriormente se agitó la mezcla y luego de transcurrido un minuto se midió la absorbancia en el espectrofotómetro. Además, se preparó un blanco añadiendo 4 mL de agua Milli-Q en lugar de muestra.

2.3.4. Medida de Demanda Química de Oxígeno

Para realizar el análisis de la Demanda Química de Oxígeno (DQO) se emplearon kits Spectroquant® de Merck, un termorreactor Spectroquant® TR620 y un fotómetro Spectroquant® Photometer NOVA 60, ambos de la casa Merck.

La DQO mide la cantidad de oxígeno necesario para oxidar la materia orgánica en una muestra líquida, sometida a determinadas condiciones de agente oxidante, temperatura y tiempo. La metodología empleada para la determinación de la DQO se basa en la oxidación de la muestra mediante una disolución fuertemente ácida de dicromato de potasio en exceso (que actúa como oxidante) en presencia de sulfato de plata (que actúa como catalizador). Tras dos horas de digestión a 148 °C, la concentración de Cr(III) generado a partir del dicromato se determina mediante espectrofotometría UV-vis.

Para realizar la medida se toman 3 mL de muestra filtrada y se añaden al tubo de reacción. Una vez adicionada la muestra, se cierra el tubo y se agita, para posteriormente introducirlo en el termorreactor. Finalmente se deja enfriar el tubo y se coloca en el fotómetro. De esta forma se obtiene directamente el valor de la DQO expresado en mg O₂/L. Los rangos de los kits de medida empleados para el análisis de DQO fueron de 10-100 mg O₂/L y de 200-1000 mg O₂/L.

2.3.5. Determinación de H_2O_2

Las soluciones comerciales de H_2O_2 se mantuvieron refrigeradas en heladera a 4°C y en oscuridad. La concentración de las soluciones stock de H_2O_2 se controló por titulación con KMnO_4 de acuerdo con la técnica estándar para estas determinaciones analíticas^[14]. Además, se realizaron controles periódicos mediante espectrofotometría UV-vis.

La concentración de H_2O_2 en las muestras de reacción se determinó mediante un método enzimático-colorimétrico empleando un kit comercial de Wiener para determinación de colesterol^[15].

El kit comercial provee una solución que contiene 4-aminofenazona (4-AF), fenol, y una mezcla de enzimas: peroxidasa (POD), lipasa fungal, colesterol esterasa (CHE) y colesterol oxidasa (CHOD). El método se basa en la reacción del H_2O_2 con una mezcla de 4-AF y fenol para dar como producto una quinoneimina roja (4-(p-benzoquinona monoimino)-fenazona) que presenta un máximo de absorción a 505 nm (Figura 2-9).

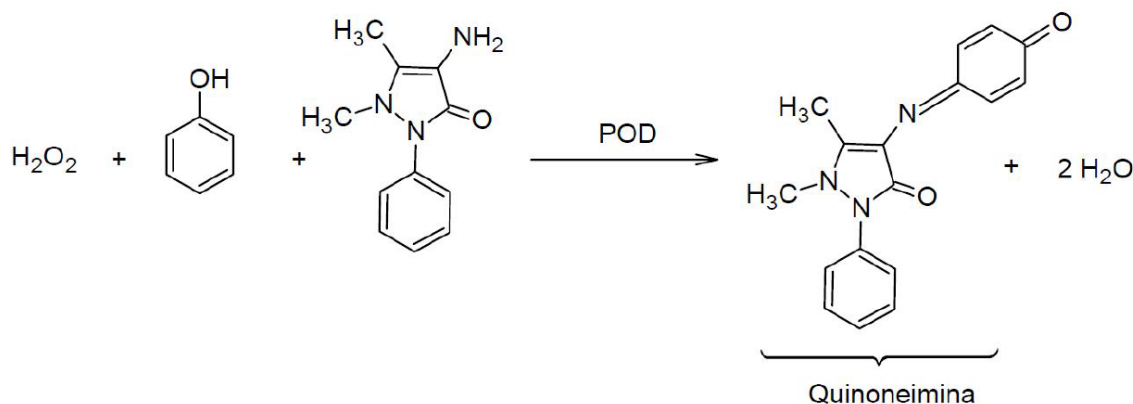


Figura 2-9. Reacción de formación de quinoneimina.

Las determinaciones de H_2O_2 en la mezcla de reacción se realizaron agregando 50 μL de muestra a 2 ml de reactivo del kit comercial. Luego de 15 minutos de incubación a temperatura ambiente y en oscuridad se tomaron los espectros de absorción entre 400 y 600 nm. La curva de calibración del método se construyó empleando soluciones comerciales de H_2O_2 previamente tituladas con KMnO_4 . A partir de la misma se determinó

un valor de $5035 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ para el coeficiente de extinción molar a 505 nm correspondiente a la quinona formada ($\epsilon_{505} \text{ Q}$).

Es importante aclarar que las enzimas Lipasa y CHOD intervienen solamente en la secuencia de reacciones que involucra la determinación del colesterol en ensayos bioquímicos, no afectando la determinación de H_2O_2 .

2.3.6. Determinación de Carbono Orgánico Total (TOC)

La evolución del carbono orgánico total (TOC) fue determinada para estimar el grado de mineralización de los contaminantes durante los tratamientos con los procesos Fenton. Las medidas fueron realizadas empleando un equipo Shimadzu 5000 TOC analyzer. Este dispositivo mide el carbono total (TC) y el carbono inorgánico total (TIC) de la muestra. Por diferencia de ambos parámetros ($\text{TC} - \text{TIC}$) se obtiene el carbono orgánico total (TOC). Las medidas de TC están basadas en la combustión de la muestra sobre un catalizador de platino soportado sobre esferas de óxido de aluminio. Todo el carbono presente en la muestra es transformado en CO_2 . La temperatura de la cámara de combustión es 680°C . La mezcla gaseosa resultante es conducida por un gas transportador (aire analítico libre de CO_2 , con un flujo de 150 mL min^{-1}) hacia un detector de infrarrojo para el análisis de CO_2 . En las medidas de TIC, la muestra es inyectada en una cámara que contiene ácido fosfórico al 25% p/v, y de este modo el carbonato y el bicarbonato son liberados como CO_2 que es desalojado de la cámara por el mismo gas transportador empleado en la medida de TC y llevado hacia el mismo detector de infrarrojo para analizar la concentración de CO_2 . El detector genera una señal, cuya forma graficada en función del tiempo es un pico similar a una distribución normal Gaussiana. El área del pico, que está relacionada linealmente con la concentración de carbono en la muestra (para TC o TIC), y es evaluada por el software del equipo. Para la cuantificación de TC y TIC se realizó una curva de calibración con soluciones estándares de biftalato ácido de potasio previamente acidificadas a un pH menor que 3 y purgadas con aire analítico libre de CO_2 . En la Figura 2-10 se muestra una imagen del equipo utilizado.



Figura 2-10. Equipo utilizado para las determinaciones de Carbono Orgánico Total.

2.3.7. pH

El pH de las soluciones se midió empleando un pH-metro marca Radiometer modelo PHM220. Se utilizó un electrodo de vidrio combinado con una referencia interna de Ag/AgCl y un puente salino de KCl saturado. La calibración fue realizada empleando buffers comerciales de pH = 4,01, 7,00 y 10,0, de las firmas Anedra y Radiometer Copenhagen. La Figura 2-11 muestra una imagen del equipo utilizado para las medidas de pH.



Figura 2-11. pHmetro empleado en las diferentes determinaciones.

2.3.8. HPLC y UPLC

Con el objetivo de obtener los perfiles de consumo de reactivo y formación de productos que tienen lugar a lo largo de una reacción, se determinó la concentración de los contaminantes durante los procesos de degradación mediante cromatografía líquida de alta resolución (HPLC) y cromatografía líquida de ultra alta resolución (UPLC). Estas técnicas son ampliamente empleadas gracias a la alta sensibilidad que presentan y a su capacidad para separar especies solubles en agua, no volátiles y/o termolábiles. Para la cuantificación de los sustratos en la mezcla de reacción realizada por HPLC se empleó un equipo Shimadzu provisto de un módulo de suministro de solvente LC-20AT, un desgasificador online DGU-20A5, un detector UV-vis de arreglo de fotodiodos SPD-M20A, un horno de columna CTO-10 A5 VP, un autosampler SIL-20AAT y equipado con una columna Alltech Prevail Organic Acid 5 (RP-C18, de longitud de 150 mm por 4,6 mm de diámetro interno). La temperatura de la columna se mantuvo a 25°C. La fase móvil fue preparada mediante la mezcla de diferentes proporciones de ACN con un Buffer acuoso a pH=3,0 (58,5 mM de H_3PO_4 y 13 mM de trietilamina). Se emplearon dos fases móviles

compuestas de 25/75 y 10/90 (v/v) ACN/buffer, dependiendo del compuesto estudiado. La velocidad de flujo fue de 1ml/min.

En el caso de las medidas de UPLC, se utilizó un cromatógrafo modelo Flexar UHPLC FX-10 (Figura 2.12) de la marca PERKIN-ELMER que trabaja en fase reserva, equipado con una columna Brownlee Analytical DV C18 1,9 μm 30x2,1 mm termostatzada. El equipo dispone de un muestreador automático con control de temperatura (S200 Autosampler Comm KIT-1022 PUS), dos bombas independientes (Flexar FX 10 UHO PUMP), un desgasificador de eluyentes (desgasificador de vacío de 3 canales, FL) y un detector UV (UV/VIS KIT-UHPLC Detector Tubing). Como fase móvil se empleó una mezcla de ACN/H₂O en una relación 5/95 (v/v).



Figura 2-12. Cromatógrafo de ultra alta resolución (UPLC).

Previamente a la realización de las medidas, las muestras fueron filtradas mediante filtros de jeringa de polipropileno de 0,45 μm con el fin de eliminar posibles sólidos en suspensión. Además, en el caso del proceso foto-Fenton, se adicionó metanol a las muestras con el fin de detener la reacción de degradación luego de la toma de las mismas.

2.3.9. Espectroscopía de Fluorescencia

La fluorescencia es un proceso de emisión que se produce cuando las moléculas son excitadas por la absorción de radiación electromagnética. Las especies excitadas se relajan al estado fundamental, liberando su exceso de energía en forma de fotones. Una de las características más atractivas de los métodos de fluorescencia es su alta sensibilidad, que con frecuencia es de uno a tres órdenes de magnitud mayor que la asociada a la espectroscopía de absorción.

Los datos espectrofluorométricos fueron obtenidos empleando un fluorímetro Horiba Jobin Yvon, FluoroMax-4 (Figura 2-13), equipado con una lámpara de xenón continua (150W) y un tubo fotomultiplicador (PMT) como detector. Para la adquisición espectral, se utilizó el software FluorEssence™.

Los espectros bidimensionales, que se denominan matrices de excitación-emisión (EEMs), se obtuvieron barriendo tanto las longitudes de onda de excitación como las de emisión. Los espectros fueron registrados en el intervalo de 250 a 550 nm en el modo excitación (cada 2 o 5 nm según el caso) y de 300 a 600 nm para las longitudes de onda de emisión (cada 2 nm). Se estableció un tiempo de integración igual a 0,1 s y el ancho de banda se varió entre 1 y 2,5 nm, según el caso, tanto para la excitación como para la emisión. Las muestras fueron diluidas de forma que su absorbancia máxima no fuera superior a 2 en el rango espectral analizado. Las medidas se realizaron con una celda de cuarzo de 1 cm de camino óptico con las cuatro caras transparentes. Los datos correspondientes a cada muestra se almacenaron en matrices de excitación-emisión.

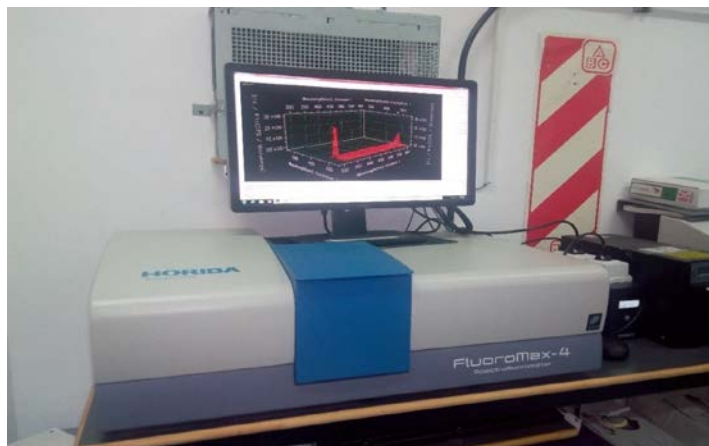


Figura 2-13. Fluorímetro Horiba Jobin Yvon.

También se empleó un fluorímetro modular de la casa Photon Technology Internacional (PTI) equipado con una lámpara de Xenon de 75 w y dotado de un detector de un contador de fotones individuales entre 200 y 900 nm.



Figura 2-14. Fluorímetro PTI.

2.3.10. Medidas de Toxicidad

2.3.10.1. Método de adición de Catalasa para la eliminación del peróxido de hidrógeno.

La eliminación del peróxido de hidrógeno presente en las muestras pretratadas mediante fotocátalisis solar resulta necesaria no solo desde el punto de vista de la detención de la reacción Fenton, sino también para llevar a cabo los análisis de toxicidad, biodegradabilidad y DQO con una alta fiabilidad. Por un lado, el H_2O_2 interfiere en las medidas de DQO llevadas a cabo mediante kits de Merck, y por el otro, la presencia de este oxidante aumenta la toxicidad y disminuye la biodegradabilidad de la muestra enmascarando el comportamiento real de la mezcla parcialmente tratada.

El método consiste en la adición de catalasa de hígado de bovino (Sigma-Aldrich 2300 unidades/mg), que es una enzima capaz de catalizar la descomposición de especies tóxicas derivadas del oxígeno (como el H_2O_2) que se forman en los ambientes acuosos que contienen oxígeno disuelto, como el citoplasma de las células. La catalasa convierte el peróxido de hidrógeno en agua y oxígeno molecular. Una unidad de catalasa descompone aproximadamente 1,0 μmol de peróxido de hidrógeno por minuto a $\text{pH} = 7$ y a 25°C .

Para poder realizar la medida se prepara una disolución de catalasa a una concentración de 0,1 g/L con agua ultra pura (Milli-Q). La preparación de esta disolución debe realizarse cada dos días de forma que se mantenga la actividad de la catalasa. Además, dicha enzima se inactiva a valores de pH por encima de 8 y por debajo de 5. Por este motivo, las muestras a las que se pretende añadir catalasa deben de ser previamente neutralizadas a un pH entre 6 y 7.

Habitualmente se añade tres veces más catalasa de la necesaria para eliminar el peróxido de hidrógeno presente en las muestras y garantizar una actividad satisfactoria. Para ello se establece una adición de 0,5 mL de la disolución de catalasa por cada 25 mL de muestra y un tiempo de reacción de 10 minutos, para eliminar una concentración de 20 mM de H_2O_2 .

2.3.10.2. Ensayo basado en la bioluminiscencia de la bacteria marina *Vibrio fischeri* (Biofix®Lumi)

Este bioensayo examina la toxicidad aguda de muestras medioambientales y compuestos puros basándose en la reducción de la bioluminiscencia natural de la bacteria marina *Vibrio fischeri* (*Photobacterium phosphoreum*, NRRL B-11177) en presencia de agentes contaminantes. La toxicidad se expresa usando el parámetro EC50 definido como la concentración de agente que produce la reducción del 50% de la luminiscencia inicial^[16] para contaminantes puros y como porcentaje de inhibición de la emisión para el análisis de aguas residuales.

La reacción de bioluminiscencia bacteriana está ligada al sistema de transporte de electrones en la respiración celular y es indicativa del estado metabólico de la célula, de modo que una disminución de la bioluminiscencia indica la disminución de la respiración celular. Los contaminantes físicos, químicos y biológicos afectan a la respiración celular alterando el porcentaje de síntesis de proteínas y de lípidos, –modificando por tanto el nivel de emisión luminiscente.

Las posibles interferencias que se pueden encontrar en la medida de la toxicidad aguda mediante este método se resumen a continuación:

- a) Las sustancias insolubles, débilmente solubles o volátiles, así como las sustancias que reaccionen con la suspensión del ensayo, o alteren su estado durante el período de ensayo, pueden afectar los resultados o disminuir la reproducibilidad de los mismos.
- b) Pueden producirse pérdidas de luminiscencia provocadas por la absorción o la dispersión de la luz en caso de aguas fuertemente coloreadas o turbias.
- c) Las concentraciones de sal en la muestra inicial superiores a 35 g/L de NaCl o los contenidos de otros compuestos que produzcan una osmolaridad equivalente, pueden conducir a efectos hiperosmóticos. La concentración resultante en las muestras no debe exceder la osmolaridad de una solución de NaCl de 35 g/L.

Las suspensiones de bacterias utilizadas para las medidas de toxicidad se preparan a partir de reactivos liofilizados comerciales que deben conservarse en un freezer entre -18° C y -

20° C. Las bacterias comienzan a emitir luz inmediatamente después de su reconstitución y están dispuestas para su utilización en el ensayo. En los diferentes experimentos se emplearon “kits” comercialmente conocidos como BioFix®Lumi “Multi-shot”, con bacterias luminiscentes para 200 determinaciones de Macherey-Nagel, que incluye la solución reconstituyente. Cada “kit” de bacterias incluye un certificado de calidad en conformidad con la UNE_EN_ISO 11348-3.

El Luminómetro empleado para la medida de la bioluminiscencia emitida por las bacterias es conocido comercialmente como Biofix®Lumi-10 (Macherey-Nagel), el cual dispone de un detector “Ultra Fast Single Photon Counter” (Contador ultra rápido de fotones), con un rango espectral de 380 a 630 nm. La banda de emisión tiene un máximo a 490 nm. La señal detectada es registrada como unidades relativas de luz (RLU) o como porcentaje de inhibición (% I), dependiendo del método de medida escogido en el equipo. El tratamiento de las muestras previo a su análisis requiere en primer lugar la eliminación de sólidos en suspensión mediante su filtración a través de un filtro de PTFE con un tamaño de poro de 0.22 µm (Millipore Millex® GN). En el caso de muestras resultantes de experimentos foto-Fenton, es necesario eliminar el peróxido de hidrógeno que pueda quedar en la muestra mediante el método de la catalasa explicado en la sección anterior. Las muestras que sean coloreadas deben ser diluidas hasta reducir el color.

Tal como se explicó anteriormente, previo a la medida de toxicidad es necesario medir el pH de las muestras, y si este mismo se encuentra comprendido entre 6 y 8,5 no es necesario realizar ningún ajuste del mismo. De ser necesario, se ajusta el pH a $7,0 \pm 0,2$ añadiendo ácido clorhídrico (0,1 o 1 N) o hidróxido de sodio (0,1 o 1 N). Se selecciona la concentración de ácido clorhídrico o de hidróxido de sodio necesaria para limitar el volumen añadido a la muestra, de forma que no represente más del 5% del volumen total. Una vez neutralizado el pH se ajusta la salinidad de las muestras al 2% (p/v) mediante la adición de solución salina de Macherey-Nagel.

A continuación, se procede a la reconstitución de las bacterias liofilizadas adicionando 11 mL de solución reconstituyente colocada previamente a 4° C, manteniéndola en el frigorífico durante 30 minutos. Al cabo de este tiempo se reparten los 11 mL de

suspensión bacteriana en distintos viales y se colocan en el interior del termoblock que los mantiene a 15° C durante otros 20-30 minutos. Las bacterias una vez regeneradas permanecen activas durante un margen de tres a cuatro horas y no pueden volver a congelarse.

El control de la temperatura en la ejecución de este bioensayo es esencial, debido a su influencia sobre la emisión natural de luz por parte de las bacterias. Estudios realizados en este sentido, han demostrado que se produce una variación de un 10% en la intensidad de luz emitida, por cada °C de variación en la temperatura de incubación^[17].

La medida de la toxicidad aguda se refleja en forma de porcentaje de inhibición de la actividad bioluminiscente de la bacteria después de 5, 15 y 30 minutos de exposición. Para ello se emplea el método “BioTox-B” del equipo Biofix®Lumi-10, que realiza una medición inicial y final (después del tiempo de incubación) de la intensidad de luz emitida. Con este método, se añaden 500 µL de suspensión bacteriana en cada vial y después de 10 minutos de estabilización (siempre a 15° C), se realiza la medida de luminiscencia inicial. Luego, se añaden 500 µL de la muestra y se espera el tiempo de incubación requerido (5, 15 o 30 minutos). Inmediatamente después de realizar la medida final de intensidad de luz (pasado el tiempo de incubación), el equipo da el valor del porcentaje de inhibición correspondiente a esa muestra.

2.4. Aplicación de técnicas quimiométricas en sistemas tipo-Fenton

La Quimiometría es una disciplina que se enfoca en la aplicación de métodos matemáticos y/o estadísticos a sistemas químicos, tanto para el diseño óptimo de experimentos como para el análisis e interpretación de resultados multivariados. Las técnicas numéricas se sirven de las matemáticas, de la estadística y de la lógica formal para:

- Diseñar o seleccionar procedimientos experimentales óptimos.
- Proporcionar información química relevante a partir del análisis de señales analíticas.
- Desarrollar modelos de diferente complejidad que permitan describir los sistemas químicos estudiados^[18].

2.4.1. Diseño Estadístico de Experimentos y Metodología de Superficie de Respuesta

Un diseño experimental o diseño estadístico de experimentos (DEE) consiste en una serie de pruebas en las cuales se inducen cambios deliberados en los factores de un proceso o sistema, de manera que sea posible observar o identificar las causas de los cambios en las respuestas^[19].

El diseño experimental se utiliza para desarrollar modelos empíricos. Esta metodología a menudo permite predecir la existencia de una relación entre un cierto factor y una respuesta, y decidir qué tipo de función (lineal, cuadrática, etc.) es la más apropiada desde un punto de vista estadístico para describir el comportamiento del sistema, pero rara vez es capaz de dar los coeficientes de esa función. Debido a su naturaleza estadística, los principios básicos que se deben tener en cuenta al momento de ejecutar un diseño de experimento son la aleatorización, la reproducibilidad y el control local. La aleatorización es la asignación al azar de los experimentos para minimizar los efectos de los factores incontrolables. La reproducibilidad es la repetición de ensayos que permite estimar el error experimental y el efecto medio de cualquier factor. El control local se relaciona con la distribución de experimentos en bloques para minimizar los errores por cambios de equipos o de reactivos.

Los objetivos principales de los DEE son:

- Determinar cuáles factores tienen mayor influencia en la respuesta de un determinado sistema.
- Determinar el nivel que debe asignarse a los factores controlables que influyen en la respuesta, de manera que, esta tome un valor cercano al nivel nominal deseado.
- Determinar la mejor combinación de factores controlables que ayuden a reducir la variabilidad de la respuesta.
- Establecer la combinación óptima de los factores controlables, con el objetivo de minimizar los efectos de los factores incontrolables.

Para cumplir con estos objetivos es necesario considerar las siguientes etapas^[19]:

1. Comprender el problema y definir claramente el objetivo: cuanto más claramente se plantea el problema y se identifica el propósito o información que se desea conseguir con los experimentos, mayor puede ser la ayuda del DEE. Para lograr una comprensión profunda del sistema y del problema, es necesario recopilar toda la información disponible sobre el sistema en estudio que pueda ser relevante para la experimentación a realizar.

2. Identificar los factores que potencialmente podrían influir en la variable de respuesta, y los niveles que éstos pueden tomar. Cabe destacar que es de vital importancia identificar y listar todos los factores que pueden tener influencia en el proceso y en la respuesta, aunque se piense que tienen poca relevancia. Se deberá considerar si cada factor especificado se mantendrá constante o se variará controladamente. En el caso de factores incontrolables habrá que analizar si se pueden cuantificar o si son imposibles de medir.

3. Planificar la experimentación. Los aspectos más influyentes en la selección de un diseño experimental, en el sentido de que cuando cambian, por lo general, fuerzan un cambio de diseño, son:

- El objetivo del experimento.
- El número de factores a estudiar.
- El número de niveles considerados para cada factor.
- Los efectos que interesa investigar (relación factores-respuesta).
- El costo del experimento, el tiempo necesario y la precisión deseada.

4. Efectuar los experimentos para obtener los valores de las respuestas estudiadas: el diseño experimental escogido suele estar descrito mediante un número acotado de corridas experimentales. Para cada uno de estos ensayos está establecido el nivel de los

factores en estudio y la realización de los mismos permitirá obtener un valor de la variable de respuesta.

5. Interpretación de los resultados. Una vez que se dispone de los resultados experimentales pueden calcularse los efectos de los factores, así como sus interacciones. Los tests estadísticos permiten comprobar si los efectos calculados son significativos comparándolos con el error experimental. En el caso de construir un modelo de superficies de respuesta, los coeficientes se calculan por el método de los mínimos cuadrados y la evaluación del modelo debe realizarse haciendo réplicas de ciertos experimentos y aplicando el test ANOVA^[20].

Antes de continuar, es conveniente distinguir entre dos conceptos: el diseño estadístico de experimentos (DEE) y la metodología de superficie de respuesta (MSR). El primero hace referencia a la matriz $N \times k$, donde N es el número de experimentos y k son los factores, mientras que la Metodología de Superficies de Respuesta (MSR) es un conjunto de técnicas matemáticas y estadísticas utilizadas para modelar y analizar problemas en los que una variable de interés es influenciada por otras. La relación entre los niveles de los k factores $\varepsilon_1, \varepsilon_2, \dots, \varepsilon_k$ y la variable respuesta “ y ” representa una superficie que matemáticamente puede representarse como $y = f(x_1, x_2, \dots, x_k)$. Con k factores, la superficie tendrá $k+1$ dimensiones, por lo que si se estudian más de dos factores, habrá que fijar $k-2$ de ellos para poder representar las curvas de nivel correspondientes a dicha hipersuperficie en dos dimensiones^[21-23]. La elección adecuada del DEE es muy importante en cualquier investigación que utilice la metodología de las superficies de respuesta ya que la calidad de la predicción, medida por el tamaño de la varianza del modelo, depende de la matriz del diseño. La mayoría de los DEE son: i) ortogonales, es decir, la varianza de la respuesta esperada, en cualquier punto de la región experimental, se puede expresar como la suma ponderada de las varianzas de los parámetros estimados del modelo; y ii) invariantes por rotación lo que garantiza que el diseño proporcione estimaciones igualmente precisas en todas las direcciones. Además, para la determinación de la

respuesta óptima es imperativo que la varianza sea lo más pequeña posible^[21]. En la Tabla 2-3 se explican brevemente los DEE más utilizados para los distintos modelos^[19, 23-25].

Tabla 2-3. Diseños de experimentos más utilizados.

Diseño	Número de puntos	Ventajas	Modelos
Diseño factorial	$N = 2^k$	Es un diseño ortogonal muy económico que posee como desventaja que considera solo dos niveles para cada factor.	Primer orden $y = b_0 + b_1x_1 + b_2x_2 + \dots + b_kx_k + \varepsilon$
Diseño factorial fraccionado	$N = 2^{k-p}$ <i>Donde p implica la fracción del diseño factorial</i>	Es una fracción del diseño factorial. Son una opción adecuada cuando los recursos son limitados o el número de factores incluidos en el diseño es grande	
Diseño central compuesto	$N = 2^k + 2k + n_0$	Consiste en una parte factorial, en una cantidad n_0 de puntos centrales y en una parte axial que corresponde a dos puntos axiales en los ejes correspondientes a cada uno de los factores situados a una distancia α . Depende del valor de n_0 para ser ortogonal y es invariante por rotación si $\alpha = \sqrt[4]{2^k}$	Segundo orden $y = b_0 + \sum_{i=1}^k b_i x_i + \sum_{i=1}^k b_{ii} x_i^2 + \sum_{i=1}^{k-1} \sum_{j=1}^k b_{ij} x_i x_j + \varepsilon$
Diseño factorial en tres niveles	$N = 3^k$	Es un diseño ortogonal sencillo que considera tres niveles para cada factor	
Diseño de matriz de Doehlert	$N = k^2 + k + n_0$	Se caracteriza por considerar distinto número de niveles para cada factor y que todos los puntos equidistan del experimento central. Permite extender el dominio mediante el agregado de otro factor.	
Diseños de mezclas	Dependerá del número de factores y del tipo de diseño mezcla	Se utilizan cuando los factores a estudiar son componentes de una mezcla y la función de la respuesta es dependiente de las proporciones relativas de cada componente pero no de la cantidad absoluta.	Orden variable (con modificación en el segundo orden) $y = b_0 + \sum_{i=1}^k b_i x_i + \sum_{i=1}^{k-1} \sum_{j=1}^k b_{ij} x_i x_j + \sum_{i=1}^k \sum_{j=1}^{k-1} \sum_{h=1}^{k-2} b_{ijh} x_i x_j x_h + \varepsilon$

2.4.1.1. Diseño Estadístico de Doehlert

En el diseño experimental de Doehlert, que es el diseño empleado a lo largo de esta Tesis, los puntos experimentales están uniformemente distribuidos y equidistantes del punto central. El número de experimentos (N) viene definido por la siguiente ecuación:

$$N = k^2 + k + 1$$

Ecuación 2.2

Donde k es el número de variables o factores analizados. En este trabajo, el número de factores estudiados fue de 3 en todos los casos, por lo que si se sustituye ese valor en la Ecuación 2.2 y se agregan dos réplicas del punto central quedan un total de 15 experimentos por diseño. Es importante realizar réplicas del punto central para luego poder calcular la varianza. La distribución espacial de los experimentos forma un cubo-octaedro, que es una figura sólida de ocho vértices variados simétricamente de forma que se producen ocho triángulos equiláteros cuyos bordes son iguales a los de los cuatro restantes. En la Figura 2-15 se muestra la distribución espacial de los puntos experimentales y la proyección de la sección transversal del diseño.

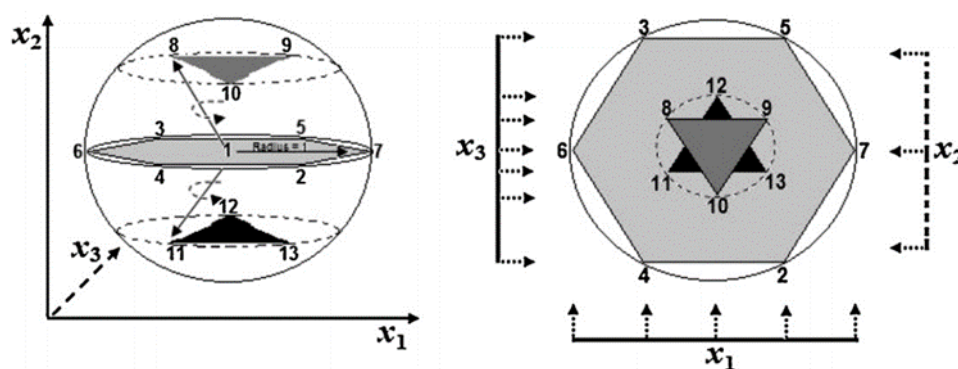


Figura 2-15. Distribución espacial de los puntos experimentales en un diseño experimental tipo Doehlert para tres factores (izquierda) y proyección de la sección transversal de la esfera (derecha)^[26].

A cada factor se le asigna un número de niveles de acuerdo con la geometría del diseño: 5 niveles para el factor x_1 , tres niveles para el factor x_2 y 7 niveles al factor x_3 . Dependiendo

del caso de estudio se escogerán los factores (o variables) y se le asignará un mayor número de niveles al que mayor efecto tenga sobre el proceso.

Las variables codificadas son las coordenadas de la figura del diseño experimental y a partir de ellas se calculan los valores reales que tendrán las variables o factores seleccionados empleando la Ecuación 2.3.

$$X_i = U_{io} + \Delta U \times X \quad \text{Ecuación 2.3}$$

donde X_i es el valor real para el factor i ; U_{io} es el valor de U_i (Ecuación 2.4) en el centro de la región experimental; ΔU (Ecuación 2.5) es el incremento del valor real y X es el valor codificado para cada factor.

$$U_{io} = \frac{(U_{imax} + U_{imin})}{2} \quad \text{Ecuación 2.4}$$

$$\Delta U_i = \frac{(U_{imax} - U_{imin})}{2} \quad \text{Ecuación 2.5}$$

Tabla 2-4. Matriz de los valores codificados para un diseño experimental Doehlert con tres factores o variables.

Nº Experimento	X_1	X_2	X_3
1	0	0	0
2	1	0	0
3	0.5	0.866	0
4	0.5	0.289	0.817
5	-1	0	0
6	-0.5	-0.866	0
7	-1	-0.289	-0.817
8	-0.5	-0.866	0
9	0.5	-0.289	-0.817
10	-0.5	0.866	0
11	0	0.577	-0.817
12	-0.5	0.289	0.817
13	0	-0.577	0.817

Una vez que se lleva a cabo el diseño y se realizan las corridas experimentales, se escoge la variable de respuesta y se construyen las superficies de respuesta para su posterior análisis. Como se explicó previamente, dado que se trata de una superficie en un espacio $(k + 1)$ dimensional, en el caso de que el proceso dependa de más de dos factores, es necesario fijar el valor de una o más variables para poder analizar de forma sencilla el comportamiento de las hipersuperficies de respuesta obtenidas. La finalidad de este procedimiento analítico es extraer información útil a partir de la interpretación de los gráficos en 3D o 2D (superficies o curvas de contorno) obtenidos. Para el modelado de las superficies de respuesta en este trabajo se ha empleado el software Statgraphics Centurion XVI y los coeficientes del modelo se han obtenido mediante el método de mínimos cuadrados.

2.4.2. Aplicación de herramientas de análisis multivariado

Los métodos de análisis multivariado pueden emplearse para aplicaciones descriptivas en las que los resultados fisicoquímicos son modelados con el objeto de comprender las relaciones y estructuras subyacentes en el sistema estudiado. Este tipo de métodos quimiométricos generalmente se emplea para analizar grandes conjuntos de datos altamente complejos que involucran muchas variables y/o casos de estudio.

En la mayoría de los trabajos relacionados con la degradación de contaminantes mediante el empleo de PAOs, se ha empleado la evolución temporal de la absorbancia (usualmente a la longitud de onda correspondiente a algún máximo de absorción del contaminante) para caracterizar los perfiles de degradación^[27-29]. Este método de análisis es sencillo, de muy bajo costo y permite una rápida apreciación de la cinética del proceso. Sin embargo, prácticamente no aporta ninguna información desde el punto de vista mecanístico.

Por otra parte, una fracción considerablemente menor de las publicaciones relacionadas con los PAOs presenta estudios detallados acerca de las posibles rutas de degradación de los contaminantes. Estos estudios requieren del análisis de intermediarios formados en el

transcurso de la reacción por métodos cromatográficos tales como SPE-GC-MS, LC-MS y LCMS-MS^[30-32]. Estas técnicas permiten obtener valiosa información acerca de los mecanismos de degradación, pero son mucho más costosas y difíciles de implementar que los métodos espectroscópicos.

Una alternativa particularmente atractiva para el estudio cinético y mecanístico de este tipo de sistemas es la aplicación de técnicas numéricas para el análisis de datos espectroscópicos multivariados. Cabe destacar que los campos en donde la quimiometría se viene utilizando o se empieza a utilizar van en aumento debido a la gran cantidad de técnicas analíticas actualmente disponibles que generan datos multivariados. Sin embargo, son relativamente escasos los trabajos en donde se han aplicado algunas de estas técnicas al estudio de degradación de contaminantes mediante PAOs y, en general, los resultados obtenidos hasta el momento no han sido del todo satisfactorios. Esta limitación de los métodos multivariados para este tipo de sistemas está directamente relacionada con el gran número de especies químicas presentes y de procesos paralelos que ocurren durante los tratamientos. No obstante, estudios recientes realizados por nuestro grupo de trabajo en el INIFTA^[33] muestran que por más complejo que resulte el sistema, casi siempre es posible extraer información relevante tanto de tipo cinético como mecanístico que permita tomar decisiones acerca de los pasos a seguir en el curso de una investigación.

Por otra parte, muchos estudios han mostrado que la aplicación del algoritmo MCR-ALS a sistemas más sencillos, tales como equilibrios ácido-base y de complejación, generalmente permite resolver las contribuciones individuales sin mayores dificultades. Por este motivo, esta herramienta ha resultado de gran utilidad a lo largo del presente trabajo de Tesis, ya que ha podido ser aplicada satisfactoriamente en un gran número de sistemas.

2.4.2.1. Resolución Multivariada de Curvas por cuadrados mínimos alternados (MCR-ALS)

La Resolución Multivariada de Curvas, MCR (Multivariate Curve Resolution) es la denominación genérica para una familia de métodos cuyo objetivo es la descomposición bilineal, químicamente significativa, de una respuesta instrumental compleja debido a contribuciones vinculadas a cada uno de los N componentes individuales presentes en el sistema bajo estudio^[34-36]. Para las medidas espectrofotométricas realizadas en este trabajo de Tesis, se asumirá la validez del principio de superposición lineal, es decir que la absorbancia total a cada longitud de onda corresponde a la suma de las contribuciones asociadas a cada componente del sistema. La recolección de los espectros de absorción de la mezcla de reacción estudiada para distintos tiempos de tratamiento nos permitirá obtener la matriz de datos (matriz D). El objetivo del MCR-ALS es descomponer a la matriz D en otras dos matrices C y S^T , correspondientes a los perfiles de concentración y a los perfiles espectrales respectivamente. A continuación, se expresa esta descomposición bilineal en forma matricial^[34]

$$D = CS^T + E \quad \text{Ecuación 2.6}$$

en donde la matriz E contiene las variaciones no explicadas por el modelo (es decir los residuos). La Ecuación 2.6 puede representarse esquemáticamente como:

El diagrama muestra la ecuación $D = CS^T + E$ representada con recuadros y dimensiones. El recuadro de la izquierda contiene $D = (J \times K)$. A su derecha está el signo de igualdad. Luego, un recuadro vertical contiene $C = (J \times N)$. Después de este recuadro está el signo de multiplicación implícito. Luego, un recuadro horizontal contiene $S^T (N \times K)$. Después de este recuadro está el signo de suma. Finalmente, un recuadro horizontal contiene $E = (J \times K)$.

Figura 2-16. Descomposición de la matriz D (J x K).

Matemáticamente, cada elemento de la matriz D se descompone de la siguiente manera^[34]:

$$d_{jk} = \sum_{n=1}^N c_{jn} s_{nk}^T + e_{jk} \quad \text{Ecuación 2.7}$$

donde d_{jk} corresponde a la absorbancia de la muestra a un tiempo j para una longitud de onda k , c_{jn} es la concentración del componente n a ese tiempo, s_{nk}^T es la absortividad a la longitud de onda k del componente n y e_{jk} es el valor residual en dicho punto. El método MCR-ALS utiliza la Ecuación 2.6 en forma iterativa, aplicando el algoritmo de mínimos cuadrados alternados ALS (Alternating Least Squares) con restricciones. La convergencia del algoritmo ALS se consigue cuando en dos ciclos consecutivos la diferencia porcentual de los residuos entre los datos experimentales y los perfiles calculados por ALS es menor a un valor predeterminado.

Para llevar a cabo un análisis MCR-ALS es necesario seguir una serie de pasos que se representan esquemáticamente en la Figura 2-17^[34,35,37] y se describen a continuación:

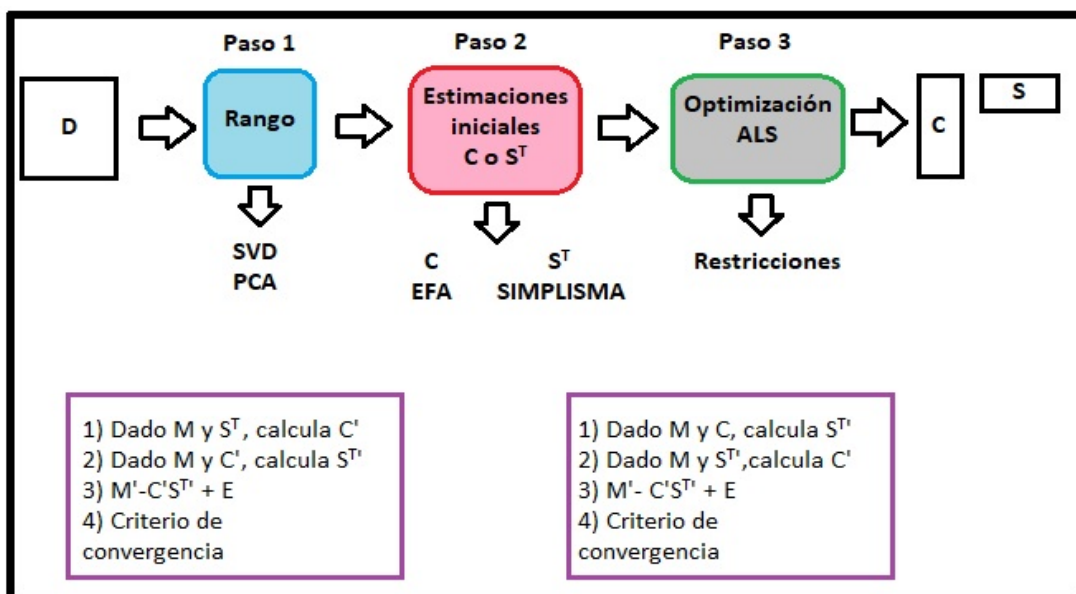


Figura 2-17. Pasos en una descomposición MCR-ALS de la matriz M ($J \times K$).

Paso 1: Estimación del número de componentes:

Para la estimación del número de componentes independientes existen diversas metodologías, entre las más empleadas podemos nombrar el análisis de componentes principales (PCA) y la descomposición en valores singulares (SVD).

El PCA^[38] es un método matemático bilineal que transforma los datos originales en una combinación lineal de variables no correlacionadas entre sí, llamadas componentes principales (PCs). Donde PC1 explica la máxima variabilidad de la matriz original, PC2 es ortogonal al primer componente y abarca la mayor cantidad de la variación restante, y así sucesivamente, hasta que se explica el total de la variación que está por encima del error experimental de la matriz original.

La SVD^[38] es una generalización del análisis de autovalores y autovectores para matrices rectangulares (no cuadradas). Consiste en descomponer la matriz $D(J \times K)$ en tres matrices $U(J \times J)$, $S(J \times K)$ y $V(K \times K)$ de la forma $D = USV^T$. En esta descomposición, las matrices U y V , corresponden a los vectores singulares “por izquierda” y “por derecha” respectivamente y la matriz S es una matriz diagonal que contiene a los valores singulares.

Paso 2: Necesidad de estimaciones iniciales:

La resolución de curvas por mínimos cuadrados alternos requiere de estimaciones iniciales ya sea de los perfiles de concentración o de los perfiles espectrales antes de iniciar la optimización del algoritmo. Debido a que una buena estimación inicial favorece la convergencia del algoritmo hacia la solución real, en los sistemas estudiados en este trabajo de tesis se utilizaron las metodologías matemáticas SIMPLISMA y EFA^[34]. El procedimiento SIMPLISMA consiste, en primer lugar, en hallar la fila con la mayor desviación estándar relativa. Seguidamente, se procede a la normalización de dicha fila. La segunda variable de mayor “pureza”, además de poseer la mayor desviación estándar relativa, deberá presentar la mínima correlación con la primera variable “pura” encontrada. Por lo tanto, se calcula el determinante de la matriz compuesta por las variables puras halladas y la fila de la matriz de datos que aún no ha sido seleccionada. El valor calculado para el determinante será proporcional a la independencia que haya entre

las variables puras halladas y la fila seleccionada. Así, el determinante tendrá un valor más alto en la medida que las variables no estén correlacionadas, mientras que, por el contrario, para variables correlacionadas dará un valor cercano a cero^[39]. El procedimiento se repite hasta encontrar tantos vectores no correlacionados como componentes se hayan estimado en el paso 1.

Además del algoritmo SIMPLISMA otra metodología utilizada para la estimación inicial de los perfiles de concentración ha sido el análisis de factores evolutivos (EFA). El mismo establece y diferencia las regiones de existencia de cada uno de los componentes que hacen variar la señal significativamente por encima del ruido. Esta técnica se basa en la realización de diferentes análisis de componentes principales partiendo del primer espectro y añadiendo sucesivamente un nuevo espectro para cada etapa de PCA. El análisis se realiza de principio a fin del proceso y viceversa. El resultado final se obtiene a partir de la evolución de los valores singulares más significativos en cada PCA realizado. Este método para la estimación inicial de los perfiles de concentración permite detectar ventanas temporales en las que aparecen productos o desaparecen reactivos^[40].

Paso 3: Optimización:

Como se mencionó anteriormente, MCR utiliza la Ecuación 2.7 en forma iterativa, aplicando el algoritmo ALS. A modo de ejemplo, conocida la matriz D y estimada la matriz de espectros S^T , se desea encontrar una matriz C que minimice la suma de cuadrados de los elementos de la matriz de residuos ($E = D - C^{est} * S^T$). Dado que en general, la matriz S no es cuadrada, la estimación de la matriz C se realiza por cuadrados mínimos. Esto se logra empleando el concepto de matriz pseudoinversa que se explicará a continuación.

Partiendo de la descomposición de D ($D = C * S^T$) y haciendo el producto “por derecha” con la matriz S a ambos lados de la ecuación se obtiene:

$$D * S = C * (S^T * S) \quad \text{Ecuación 2.8}$$

La matriz $S^T * S$, es cuadrada y por tanto admite inversa. Multiplicando por la inversa de $S^T * S$ se llega a la Ecuación 2.9.

$$D * S * (S^T * S)^{-1} = C * (S^T * S) * (S^T * S)^{-1} \quad \text{Ecuación 2.9}$$

donde $(S^T * S) * (S^T * S)^{-1}$ es igual a la matriz identidad y la expresión $S * (S^T * S)^{-1}$ es denominada pseudoinversa de la matriz S^T y se representa como $(S^T)^+$. De esta manera la Ecuación 2.9 puede escribirse como:

$$D * (S^T)^+ = C \quad \text{Ecuación 2.10}$$

Puede demostrarse que la matriz C estimada de esta forma corresponde al ajuste óptimo (por cuadrados mínimos) del sistema de ecuaciones lineales definido por la Ecuación 2.6 que, al estar sobre determinado, no posee solución única.

Aplicando el mismo razonamiento, pero partiendo de la estimación de C, se obtiene una estimación por cuadrados mínimos para la matriz S^T :

$$(C)^+ * D = S^T \quad \text{Ecuación 2.11}$$

donde $(C)^+$ es la pseudo inversa de C, definida por $[(C^T C)^{-1} * C^T]$

De esta manera el proceso iterativo se realiza aplicando alternadamente las Ecuaciones 2.10 y 2.11.

Cabe destacar que aun habiendo hecho un buen análisis del número de componentes y teniendo buenas estimaciones iniciales, la factorización de la matriz D puede arrojar vectores sin significado físico debido a la existencia de ambigüedades. Las ambigüedades matemáticas, implican que la descomposición de la matriz D puede hacerse, sin perder calidad de ajuste, con infinitos pares de matrices C y S^T diferentes. Para minimizar el efecto de las ambigüedades, el algoritmo MCR-ALS utiliza restricciones que permiten darle un sentido fisicoquímico a las soluciones obtenidas.

Las restricciones más utilizadas son:

- No-negatividad: Se obliga a que tanto los perfiles de concentración como los perfiles espectrales sean siempre positivos. Esta restricción es aplicable a resultados espectrofotométricos en donde las contribuciones a la absorbancia total de los componentes de la mezcla son siempre positivas.

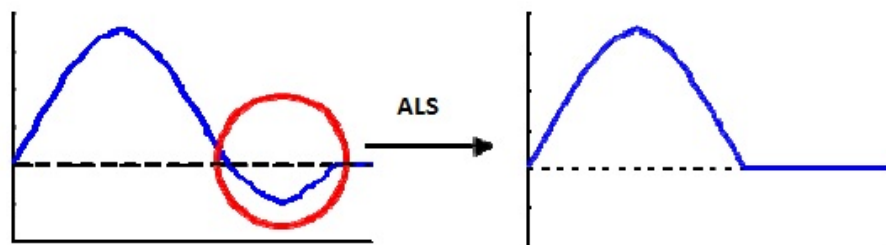


Figura 2-18. Restricción de no negatividad.

- Unimodalidad: esta restricción se puede aplicar a aquellos perfiles en los que se presupone que solo poseen un máximo, por lo cual este tipo de restricción suele utilizarse para los perfiles de concentración o para señales que posean un único máximo tales como picos cromatográficos o espectros de emisión.

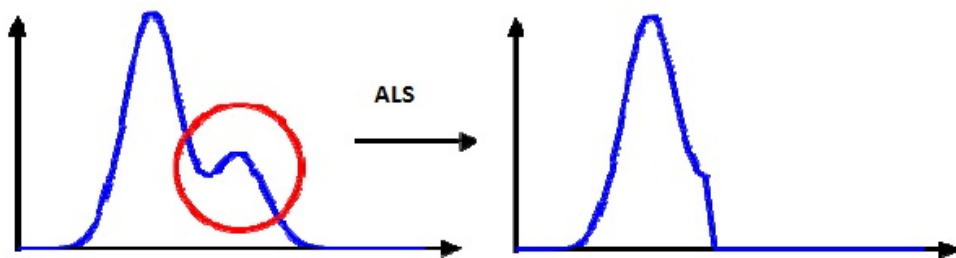


Figura 2-19. Restricción de unimodalidad.

- Cierre: Se utiliza en sistemas donde la cantidad de materia es constante. Se aplica generalmente a los perfiles de concentración de especies que participan en reacciones que ocurren en sistemas cerrados.

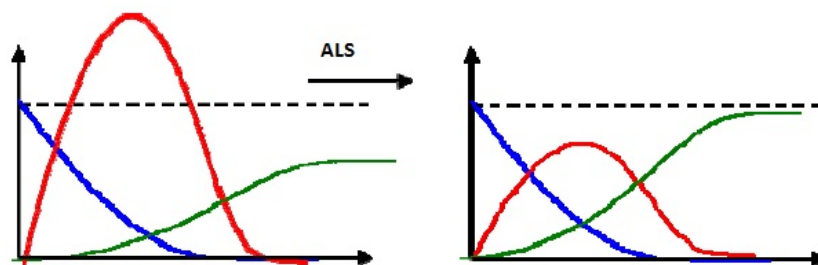


Figura 2-20. Restricción de cierre.

- Selectividad: este tipo de restricción puede aplicarse de dos maneras: i) "obligando" al perfil de concentración y/o el espectro de un componente a que sea igual a una cierta forma predefinida conocida, o ii) indicando la existencia o no de un componente en determinadas condiciones (por ejemplo, a $t = 0$ no existen productos de reacción).

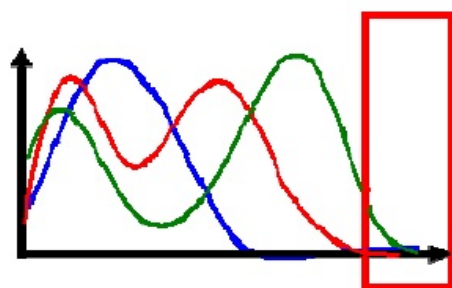


Figura 2-21. Restricciones de selectividad.

Una vez concluida la resolución de la matriz D , la calidad de ajuste del modelo MCR-ALS puede ser evaluada con el porcentaje de varianza explicada (R^2), con la desviación estándar de los residuos (σ) y con la falta de ajuste de los datos (LOF). Esta última se define como la diferencia entre los datos de entrada D (ya sea la matriz de datos experimentales crudos o la matriz de datos reproducida por el PCA en el ciclo iterativo anterior) y los datos reproducidos a partir del producto obtenido por CS^T [41-43].

Las ecuaciones que definen estos parámetros son:

$$R^2 (\%) = \left(1 - \frac{\sum_{i,j} d_{ij}^2 - \sum_{i,j} e_{ij}^2}{\sum_{i,j} d_{ij}^2} \right) * 100$$

Ecuación 2.12

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum_{i,j} e_{ij}^2}{n_r n_c}}$$

Ecuación 2.13

$$LOF (\%) = \sqrt{\frac{\sum_{i,j} e_{ij}^2}{\sum_{i,j} d_{ij}^2}} * 100$$

Ecuación 2.14

donde d_{ij} es un elemento de la matriz de datos experimentales, e_{ij} es el valor residual obtenido de la diferencia entre los datos experimentales (matriz D) y los datos reproducidos (obtenidos a partir del producto $C*S^T$ de las matrices obtenidas por MCR-ALS), y los valores de n_r y de n_c representan a los números de filas y de columnas de la matriz D .

Software

Los espectros UV-Vis fueron exportados y convertidos al entorno de trabajo de MATLAB y posteriormente se analizaron con la rutina MCR-ALS Toolbox 1.0^[44] en MATLAB 7.0^[45].

2.4.2.2. Análisis paralelo de factores (PARAFAC)

El análisis paralelo de factores (PARAFAC) es un método de descomposición que conceptualmente puede considerarse como una generalización del análisis de componentes principales (PCA) para un mayor número de dimensiones^[46]. Esta metodología surge inicialmente como un método de análisis multivariable en el campo de la psicometría^[46]. Se trata de un método robusto y muy eficiente, que tiene la capacidad de procesar un gran número de muestras. Un modelo PARAFAC descompone a un arreglo tridimensional (\mathbf{X}) en tres matrices bidimensionales \mathbf{A} , \mathbf{B} y \mathbf{C} , con elementos a_{if} , b_{jf} y c_{kf} cuyos índices i , j y k corresponden a las dimensiones del arreglo \mathbf{X} y f corresponde a los factores empleados para la descomposición. En la Figura 2-22, cada color representa una de las dimensiones del arreglo tridimensional y \mathbf{E} contiene la fracción de la varianza no explicada por el modelo^[46,47]. Dado que la descomposición de los datos se realiza en componentes trilineales, el algoritmo se ha aplicado frecuentemente para analizar datos

espectrofluorométricos, en particular a conjuntos de matrices de excitación-emisión (EEM) ordenados en arreglos de 3 vías.

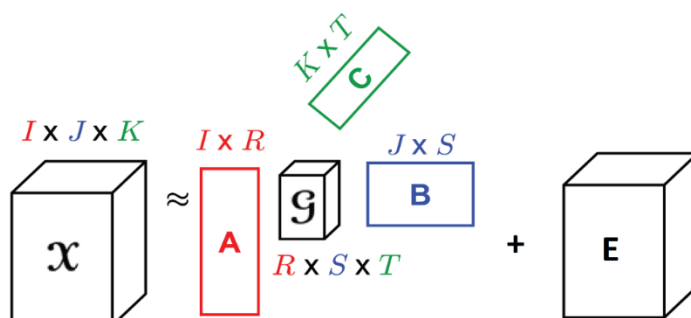


Figura 2-22. Descomposición PARAFAC de una matriz X ($I \times J \times K$) vista como el producto de las tres matrices de carga obtenidas.

En este contexto, las matrices A , B y C contienen los perfiles de concentración relativa, los espectros de emisión y los espectros de excitación correspondientes a cada uno de los factores presentes en las soluciones analizadas^[47].

Cabe destacar que, en la descomposición PARAFAC, cada factor viene definido por tres vectores de carga ($a_{[:,f]}$, $b_{[:,f]}$ y $c_{[:,f]}$) los cuales describen su comportamiento en cada una de las tres dimensiones. En el caso de arreglos construidos a partir de EEM los índices i , j y k , están asociados a las muestras, las longitudes de onda de emisión y las longitudes de onda de excitación, respectivamente.

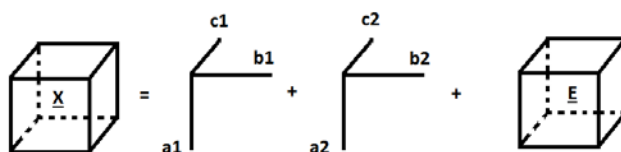


Figura 2-23. Representación de un modelo de dos componentes obtenido mediante PARAFAC para la matriz tridimensional de datos X .

Por lo tanto, el modelo PARAFAC supone que cada elemento del arreglo de 3 vías X puede representarse matemáticamente como la superposición de las contribuciones correspondientes a cada factor:

$$x_{ijk} = \sum_{f=1}^F a_{ir} b_{jr} c_{kr} + e_{ijk} \quad \text{Ecuación 2.15}$$

Una de las ventajas principales de este modelo es que proporciona una solución única, en principio libre de ambigüedades. Aunque el algoritmo es más complejo que el empleado en el método MCR-ALS, la solución se obtiene mediante la optimización por mínimos cuadrados alternados y durante el proceso iterativo se pueden imponer restricciones a las soluciones a fin de obtener perfiles espectrales con sentido físico o que se ajusten mejor a las características fisicoquímicas del sistema estudiado. Cabe destacar que frecuentemente los arreglos de datos obtenidos mediante la medición de EEM para diferentes condiciones experimentales obedecen a una estructura trilineal. En estos casos si el número de factores se elige correctamente, el algoritmo PARAFAC es capaz de extraer sin ambigüedades tanto los perfiles de concentración como los perfiles espectrales (de excitación y de emisión), aún para sistemas con alto grado de solapamiento^[48]. A diferencia de otros modelos (por ejemplo, PCA) PARAFAC no se puede aplicar de forma secuencial y es necesario reestimar todo el modelo si se quiere probar un nuevo número de factores.

Durante el proceso de optimización, PARAFAC aplica alternativamente diferentes “desdoblamientos” del arreglo de 3 vías para obtener relaciones entre arreglos de 2 vías (matrices) cuya solución obtiene mediante el algoritmo ALS. En cada paso de iteración realizado, la calidad de ajuste del modelo mejora. Al igual que para el caso del algoritmo MCR-ALS, mediante la aplicación de restricciones la solución del algoritmo PARAFAC se puede forzar con el fin de obtener un modelo fisicoquímicamente interpretable^[49]. Una desventaja que presenta este tipo de análisis es el tiempo requerido para estimar los modelos. A veces son necesarios cientos o miles de iteraciones antes de alcanzar la convergencia. Al igual que en el caso de MCR una buena estimación de valores iniciales podría, en principio, acelerar el algoritmo y asegurar la convergencia^[46,50]. Han sido propuestos varios tipos de iniciación, como por ejemplo empezar desde valores iniciales aleatorios^[49], o iniciar el algoritmo de distintos puntos de partida. En algunos trabajos se propone usar valores iniciales basados en la descomposición en valores propios^[51, 52].

PARAFAC aplicado a datos de fluorescencia.

Las matrices de Excitación-Emisión (EEMs) se obtienen combinando espectros de emisión de fluorescencia medidos para un rango de longitudes de onda de excitación. De esta forma, los datos se adaptan a un modelo trilineal, siendo los vectores asociados a cada factor (o componente) descriptores de los respectivos perfiles de concentración, emisión y excitación (Figura 2-24).

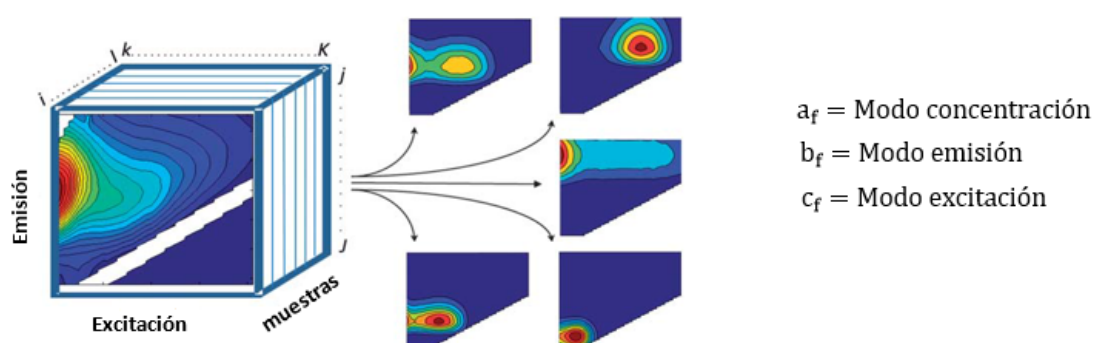


Figura 2-24. Conjunto de datos compuestos por EEMs organizados en una estructura tridimensional descompuesto en 5 componentes mediante PARAFAC.

Por lo tanto, gracias al empleo del algoritmo PARAFAC para el estudio de las EEMs registradas en diferentes condiciones, generalmente puede encontrarse una solución única sin ambigüedad rotacional y obtenerse un modelo válido compuesto por factores que tienen una interpretación química directa.

Software.

Las EEM fueron exportados y convertidos al entorno de trabajo de MATLAB y posteriormente se analizaron con la rutina PARAFAC^[48] en MATLAB 7.0^[45]. Una vez obtenidas las EMMs que componían el conjunto de datos, se han seguido los siguientes pasos a la hora de implementar PARAFAC:

Preprocesamiento:

En este paso se llevan a cabo una serie de correcciones que tienen como objetivo atenuar cualquier tipo de sesgo sistemático en el conjunto de datos, eliminar señales que no están relacionadas con la fluorescencia y normalizar el conjunto de datos cuando las diferencias de fluorescencia entre diferentes muestras son muy grandes^[48]. Las correcciones realizadas se enumeran a continuación.

Corrección de filtro interno

Los efectos de filtro interno ocurren cuando la irradiación incidente o emitida es absorbida por las especies presentes en la muestra, de manera que se reduce la cantidad de radiación efectiva que llega al detector. Estos efectos influyen en muestras que contienen gran cantidad de fluoróforos^[48] y existen varios métodos para corregirlos. En este caso, se han corregido mediante el empleo de los espectros de absorción a partir de los cuales se ha construido una matriz de factores de corrección para cada una de las muestras (Figura 2-25). De esta forma, cada EEM se multiplica por la matriz de corrección. En los casos en los que la absorbancia de la muestra fue mayor a 2, la muestra se diluyó hasta obtener valores menores con el fin de asegurar un comportamiento lineal.

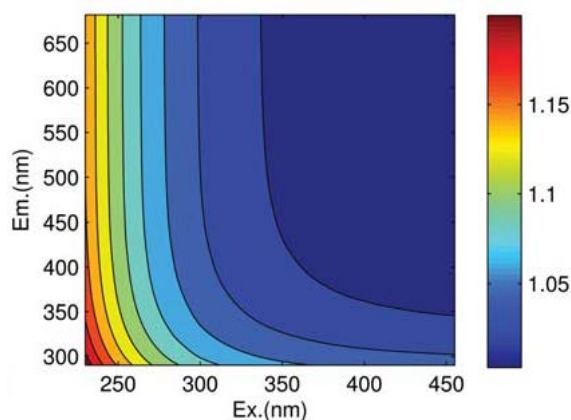


Figura 2-25. Ejemplo de una matriz de factores de corrección calculada a partir de la absorbancia de una muestra de materia orgánica disuelta^[48].

Eliminación de la dispersión

Debido a que el modelado mediante PARAFAC se ve afectado por la presencia de picos de dispersión diagonal, estos deben ser eliminados. En las matrices de fluorescencia se dan dos dispersiones características: la de Rayleigh (de primer y segundo orden), que en muchos casos es de mayor intensidad que la fluorescencia y la de Raman (de primer y segundo orden) que es de menor intensidad. La dispersión de Rayleigh de primer orden aparece cuando la longitud de onda de excitación es igual a la de emisión y la de segundo orden cuando la longitud de onda de la emisión es el doble que la de excitación. Las dispersiones de Raman aparecen a longitudes de onda ligeramente superiores a las anteriores.

Para la eliminación de la dispersión en primer lugar se resta a cada una de las EEMs la EEM correspondiente a su blanco (agua Mili-Q, que es el solvente empleado). La matriz EEM del blanco se ha medido aproximadamente cada 6 horas; es decir, entre 1 o 2 veces al día dependiendo del tiempo de medida. Posteriormente a la resta del blanco, se han sustituido los valores correspondientes a las bandas de dispersión por valores estimados a través de la función de interpolación cúbica segmentaria ("Cubic Spline" del toolbox nway de Matlab).

Normalización

Una vez realizado el procedimiento descrito y luego de verificar que las señales que no son propias de la fluorescencia se han eliminado, PARAFAC puede ser implementado. Sin embargo, en los casos en los que el conjunto de datos contiene elevados gradientes de intensidad, las muestras con mayor concentración tienen más peso que aquellas con baja concentración y es necesario un paso adicional en el pre-procesado de las muestras. Normalizando cada muestra por su señal total se iguala el peso de todas las matrices, permitiendo al modelo centrarse en las variaciones químicas entre muestras antes que en

la magnitud total de la señal. Esta normalización se puede deshacer después de validar el modelo multiplicando por el mismo número.

Fase exploratoria

Esta fase tiene la finalidad de establecer el mejor conjunto de datos posible para el modelado y obtener una idea preliminar del número correcto de componentes del modelo. Incluye la identificación de datos poco representativos o de baja calidad, que se denominan outliers, tanto para muestras como para longitudes de onda. Una vez identificados se examinan individualmente para determinar el motivo más probable de su diferencia pudiendo ser eliminados del conjunto de datos. Este paso forma parte del “arte” de PARAFAC y en muchas ocasiones es necesario realizarlo varias veces ya que resulta crucial para que el ajuste sea satisfactorio.

Para llevar a cabo la identificación de outliers se examinaron en profundidad las matrices de los residuos, los cuales deben distribuirse aleatoriamente o al menos no contener estructuras obvias. Además, se examinó la influencia (leverage) de cada muestra y cada longitud de onda sobre el modelo. El leverage es un número entre 0 y 1 que expresa la desviación con respecto a la media al resto del conjunto de datos, de forma que las muestras/longitudes de onda que son poco diferentes al resto tendrán un leverage cercano a 0 y aquellas muestras/longitudes de onda sustancialmente diferentes al resto tendrán valores cercanos a 1.

Validación del modelo

Existen muchos criterios para evaluar si en un modelo obtenido mediante PARAFAC se ha escogido el número correcto de componentes (factores). A la hora de validar el modelo se han de tener en cuenta el máximo número de criterios de evaluación posibles, puesto que cierto grado de subjetividad es inevitable. En el presente trabajo los criterios tenidos en cuenta a la hora de validar los modelos han sido:

- A - Aleatoriedad de las matrices de los residuos.
- B - Estudio de los espectros de excitación y emisión de los componentes.
- C - Diagnóstico de consistencia del núcleo (Core Consistency).
- D - Half Split analysis o análisis por mitades

En muchos casos los resultados de un modelo PARAFAC tienen una interpretación química directa, por lo que se deben valorar si los mismos son físicamente razonables con respecto al fenómeno químico en estudio. En el caso de la espectroscopía de fluorescencia deben tenerse en cuenta las características fundamentales del fenómeno estudiado. Entre otros factores, debe considerarse que la energía con la que fluoresce una especie es menor que la energía con la que se excita, debido a las pérdidas energéticas que se producen mientras la misma se encuentra en el estado excitado. Por lo tanto, para que los espectros de excitación y emisión obtenidos con el algoritmo sean físicamente aceptables deben presentar las siguientes características generales^[48]:

- (1) un mínimo de superposición (por lo general <50 nm) entre los espectros de excitación y espectros de emisión.
- (2) los espectros de excitación pueden tener múltiples picos, pero los espectros emisión correspondientes a un único estado emisor deben exhibir una sola banda.
- (3) Cuando un espectro de excitación tiene dos o más picos, es decir bandas de absorción correspondientes a estados excitados consecutivos, debe existir absorción, aunque sea mínima, entre estos picos.
- (4) Los espectros de excitación y emisión generalmente no deben exhibir cambios abruptos en distancias de longitud de onda muy cortas.

En la Figura 2-26 pueden observarse características espectrales atípicas, que han sido numeradas de la siguiente manera: (1) espectro de excitación muy solapado sobre el espectro de emisión; (2) múltiples picos en el espectro de emisión, (3) no hay evidencia de

excitación entre bandas de absorción consecutivas; (4) cambios espectrales abruptos en intervalos cortos de longitudes de onda.

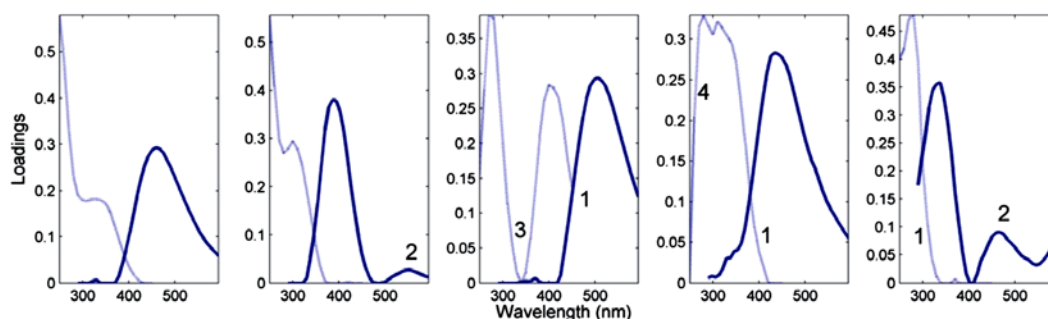


Figura 2-26. Modelo PARAFAC para 5 factores que exhiben características espectrales atípicas; las curvas claras y oscuras representan los espectros de excitación y emisión, respectivamente.

Un criterio complementario a la obtención de perfiles físicamente aceptables es el test de evolución de la consistencia del modelo, también llamado consistencia del núcleo. Este test, además, podría estimar la cantidad de componentes en un modelo PARAFAC. Cuando una secuencia de modelos se ejecuta con un número creciente de factores, el valor de este parámetro tiende a caer bruscamente cuando se emplean más factores que los necesarios. En la práctica la consistencia del núcleo no siempre es un diagnóstico fiable, sobre todo para mezclas complejas con más de 4 o 5 factores.

Por otro lado, en sistemas con varios factores una de las alternativas más eficaces para confirmar si un modelo PARAFAC es apropiado es la validación cruzada basada en el análisis “Half-split”. Esta metodología consiste en producir modelos idénticos de submuestras independientes. Esto es, por lo general, sólo posible para conjuntos de datos relativamente grandes. Harshman^[54] propone la validación de modelos utilizando múltiples mitades de pruebas, donde se crean y se comparan varios modelos y, de acuerdo a la similitud de los resultados obtenidos con el algoritmo PARAFAC para cada subconjunto, se determina el número de factores que correlacionan mejor al sistema en estudio.

2.5. Bibliografía

- [1] Nichela D. A., Donadelli J. A., Caram B. F., Haddou M., Nieto F. J. R., Oliveros E., Einschlag F. S. G. (2015). Iron cycling during the autocatalytic decomposition of benzoic acid derivatives by Fenton-like and photo-Fenton techniques. *Applied Catalysis B: Environmental* 170, 312-321.
- [2] Mendoza N. (2007). Farmacología médica. En *Editorial Médica Panamericana* (pp. 689).
- [3] Aubert C., Baumes R., Gunata Z., Lepoutre J. P., Cooper J. F., Bayonove C. (1997). Effects of flusilazole, a sterol biosynthesis inhibitor fungicide, on the free and bound aroma fraction of Muscat of Alexandria wines. *Journal International des Sciences de la Vigne et du Vin (France)*.
- [4] Llewellyn D., Last D. (1996). Genetic engineering of crops for tolerance to 2,4-D. En *Duke, S.O. Herbicide-Resistant Crops: Agricultural, Economic, Environmental, Regulatory and Technical Aspects*. (pp. 159-174)
- [5] Mittal A., Thakur V., Gajbe V. (2013). Adsorptive removal of toxic azo dye Amido Black 10B by hen feather. *Environmental Science and Pollution Resesearch* 20, 260–269.
- [6] Gaunt I., Kiss I. S., Grasso P., Gangolli S. (1973). Short-term toxicity of orange G in pigs. *Food and Cosmetics Toxicology* 11, 367–374.
- [7] Gaunt, I. F., Wright, M., Grasso, P., Gangolli, S. D. (1971). Short-term toxicity of Orange G in rats. *Food and cosmetics toxicology* 9(3), 329-342.
- [8] Briscoe M. S. (1957). Handbook of Biological Data. *Journal of the National Medical Association* 49.
- [9] Gibaja, S. (1998). *Pigmentos naturales*. UNMSM.
- [10] Paul H., Reginato J., Schumacher H. R. (1983). Alizarin red S staining as a screening test to detect calcium compounds in synovial fluid. *Arthritis Rheumatology* 26, 191–200.
- [11] Green, O. R. (2013). *A manual of practical laboratory and field techniques in palaeobiology*. Springer Science & Business Media.
- [12] Prevot, A. B., Avetta, P., Berto, S., Daniele, P. G., Tabasso, S., Mainero, D., & Montoneri, E. (2015). Soluble Bio-based Substances Obtained from Urban Wastes: Isolation and Characterization. En *Soluble Bio-based Substances Isolated From Urban Wastes* (pp. 1-16). Springer, Cham.

- [13] American-Public-Health-Association-(APHA), American-Water-Works-Association-(AWWA), Water-Pollution-Control-Federation-(WPCF) (1992). *Métodos normalizados para el análisis de aguas potables y residuales*. Ediciones Díaz de Santos S. A., Madrid.
- [14] Mendham, J. (2006). *Vogel's textbook of quantitative chemical analysis*. Pearson Education India.
- [15] Allain C.C., Poon L.S., Chan C.S.G., Richmond W., Fu P.C. (1974). Enzymatic determination of total serum cholesterol. *Clinical Chemistry* 20, 470–475.
- [16] Onorati F., Mecozzi M. (2004). Effects of two diluents in the Microtox® toxicity bioassay with marine sediments. *Chemosphere* 54, 79-687.
- [17] Ribo J.M., Rogers F. (1990). Toxicity of Mixtures of Aquatic Contaminants using the Luminiscence Bacteria Bioassay. *Toxicity Assessment: An International Journal* 5, 135-152.
- [18] Massart L., Vandeginste B. (1995). *Handbook of Qualimetrics Part A*. Elsevier, Amsterdam, the Netherlands, pp. 519-556.
- [19] Montgomery, D. C. (2008). *Design and analysis of experiments*. John wiley & sons.
- [20] Monzón D., Monzón Paiva D. (1992). *Introducción al diseño de experimentos*. Revista de la Facultad de Agronomía de la Universidad Central de Venezuela, pp. 167.
- [21] MKhuri, A. I., & Mukhopadhyay, S. (2010). Response surface methodology. *Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Statistics* 2(2), 128-149.
- [22] Cornell J. A. (1990). How to Apply Response Surface Methodology. *American Society for Quality Control* 51, 80 pp.
- [23] Sarabia L., Ortiz, M. C. (2009). Response Surface Methodology. *Comprehensive Chemometrics* 1, 345–390.
- [24] Ferré J., Rius F. X. (1997). *Introducción al diseño estadístico de experimentos. Técnicas de laboratorio- Barcelona*, 1–12.
- [25] Gutiérrez–Pulido, H., de la Vara–Salazar. R. (2008). *Análisis y diseño de experimentos, Segunda edición*, Editorial McGraw Hill, México, DF.
- [26] Araujo P., Janagap S. (2012). Doehlert uniform shell designs and chromatography. *Journal of Chromatography B: Analytical Technologies in the Biomedical and Life Sciences* 910, 14–21.

- [27] Lucas M. S., Peres J. A. (2006). Decolorization of the azo dye Reactive Black 5 by Fenton and photo-Fenton oxidation. *Dyes and Pigments* 71, 236–244.
- [28] Sun J.H., Sun S.P., Wang G.L., Qiao L.P. (2007). Degradation of azo dye Amido black 10B in aqueous solution by Fenton oxidation process. *Dyes and Pigments* 74, 647–652.
- [29] Sun S. P., Li C., Sun J., Shi S., Fan M., Zhou Q. (2009). Decolorization of an azo dye Orange G in aqueous solution by Fenton oxidation process: Effect of system parameters and kinetic study. *Journal of Hazardous Materials* 161, 1052–1057.
- [30] Meetani M. A., Rauf M. A., Hisaindee S., Khaleel A., AlZamly A., Ahmada A. (2011). Mechanistic studies of photoinduced degradation of Orange G using LC/MS. *RSC Advances* 1, 490.
- [31] Lai B., Zhou Y., Wang J., Yang Z., Chen Z. (2013). Application of excitation and emission matrix fluorescence (EEM) and UV-vis absorption to monitor the characteristics of Alizarin Red S (ARS) during electro-Fenton degradation process. *Chemosphere* 93, 2805–2813.
- [32] Hisaindee S., Meetani M. A., Rauf, M. A. (2013). Application of LC-MS to the analysis of advanced oxidation process (AOP) degradation of dye products and reaction mechanisms. *TrAC. Trends in Analytical Chemistry* 49, 31–44.
- [33] Costante M.R. (2017). *Aplicación de métodos de Resolución Multivariada de Curvas para el estudio de las cinéticas y los mecanismos de degradación de colorantes en Procesos Avanzados de Oxidación*. Tesis Doctoral, Facultad de Ciencias Exactas, Universidad Nacional de La Plata.
- [34] de Juan A., Tauler R. Multivariate Curve Resolution (MCR) from 2000: Progress in Concepts and Applications (2006). *Critical Reviews in Analytical Chemistry* 36, 163–176.
- [35] Rutan S. C., de Juan A., Tauler R. (2009). Introduction to Multivariate Curve Resolution. *Comprehensive Chemometrics* 1, 249–259
- [36] Tauler R., Kowalski B., Fleming S. Multivariate Curve Resolution Applied to Spectral Data from Multiple Runs of an Industrial Process (1993). *Analytical Chemistry* 65, 2040–2047.
- [37] Olivieri, A. C., Escandar, G. M., Goicoechea, H. C., & de la Peña, A. M. (2015). *Fundamentals and Analytical Applications of Multiway Calibration* (Vol. 29). Elsevier.
- [38] Tauler R. (1995). Multivariate curve resolution applied to second order data. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems* 30, 133–146.

- [39] Windig W., Guilment J. (1991). Interactive Self-Modeling Mixture Analysis. *Analytical Chemistry* 63, 1425–1432
- [40] Fernández C., Larrechi M. S., Callao M. P. (2009). Study of the influential factors in the simultaneous photocatalytic degradation process of three textile dyes. *Talanta* 79, 1292–1297.
- [41] Jaumot J., Gargallo R., De Juan A., Tauler R. (2005). A graphical user-friendly interface for MCR-ALS: A new tool for multivariate curve resolution in MATLAB. *Chemometrics Intelligent Laboratory Systems* 76, 101–110.
- [42] Jaumot J., de Juan A., Tauler R. (2015). MCR-ALS GUI 2.0: New features and applications. *Chemometrics Intelligent Laboratory Systems* 140, 1–12.
- [43] Fernández C., Pilar Callao M., Soledad Larrechi M. (2013). UV–visible-DAD and ¹H-NMR spectroscopy data fusion for studying the photodegradation process of azo-dyes using MCR-ALS. *Talanta* 117, 75–80.
- [44] Tauler R. (2005). MCR-ALS Toolbox 1.0. Disponible en <http://www.mcrals.info/>.
- [45] Mathworks (2008). Disponible en <http://www.mathworks.com/>.
- [46] Bro R. (1997). PARAFAC. Tutorial and applications. *Chemometrics Intelligent Laboratory Systems* 38, 149–171.
- [47] Andersen C. M., Bro R. (2003). Practical aspects of PARAFAC modeling of fluorescence excitation-emission data. *Journal of Chemometrics* 17, 200–215.
- [48] Murphy K. R., Stedmon C. A., Graeber D., Bro, R. (2013). Fluorescence spectroscopy and multi-way techniques. PARAFAC. *Analytical Methods* 5, 6557-6566.
- [49] Harshman R. A., Lundy M. E. (1994). PARAFAC: Parallel factor analysis. *Computational Statistics and Data Analysis* 18, 39–72.
- [50] Klaas N., Faber M., Bro R., Hopke P. K. (2003). Recent developments in CANDECOMP / PARAFAC algorithms: a critical review. *Chemometrics Intelligent Laboratory Systems* 65, 119 – 137.
- [51] Li S., Gemperline P. J. (1993). Eliminating complex eigenvectors and eigenvalues in multiway analyses using the direct trilinear decomposition method. *Journal of Chemometrics* 7, 77–88.
- [52] Sands R., Young F. W. (1980). Component models for three-way data: An alternating least squares algorithm with optimal scaling features. *Psychometrika* 45, 39–67.

- [53] Bro R. (2001). The N-way Toolbox. Disponible en <http://www.models.life.ku.dk/>.
- [54] Harshman, R. A., & Lundy, M. E. (1984). The PARAFAC model for three-way factor analysis and multidimensional scaling. *Research methods for multimode data analysis* 46, 122-215.

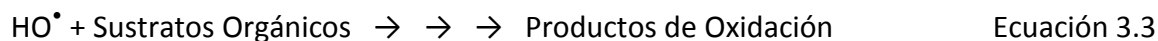
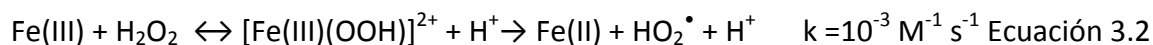
CAPÍTULO 3

OXIDACIÓN DE DERIVADOS DEL ÁCIDO BENZOICO EN SISTEMAS TIPO- FENTON Y FOTO-FENTON. ESTUDIO CINÉTICO Y MECANÍSTICO

3. OXIDACIÓN DE DERIVADOS DEL ÁCIDO BENZOICO EN SISTEMAS TIPO-FENTON Y FOTO-FENTON. ESTUDIO CINÉTICO Y MECANÍSTICO.

3.1. Introducción

Los procesos Fenton han atraído gran interés dentro de los procesos avanzados de oxidación debido al relativamente bajo costo de las sales de Fe(II) y el H₂O₂, la ausencia de toxicidad en el hierro, y el carácter medioambiental benigno de las soluciones de peróxido de hidrógeno^[1]. Las reacciones más relevantes involucradas en dichos sistemas son^[1-3]:



La producción de HO[•] ocurre a través de la descomposición de H₂O₂ en presencia de sales de hierro (usualmente inorgánicas) en medio ácido (Ecuación 3.1). De acuerdo a la Ecuación 3.1, se genera una concentración estequiométrica de radicales HO[•] relativa a la concentración de la sal de Fe(II) introducida. Sin embargo, el uso de altas concentraciones de sales de Fe(II) conduce a la formación de grandes cantidades de barros, debido a la precipitación de óxidos e hidróxidos férricos, indeseables en aplicaciones prácticas^[4]. Una estrategia para evitar lo antedicho consiste en el uso de cantidades catalíticas de Fe(II) o Fe(III). No obstante, debido a que la constante de velocidad aparente de la Ecuación 3.2 es mucho menor que la de la Ecuación 3.1, la regeneración de Fe(II) es el paso limitante del ciclo catalítico del hierro en la mayoría de los sistemas Fenton, y la eficiencia global del proceso es fuertemente dependiente de la contribución de caminos alternativos para la reducción de las especies de Fe(III)^[5]. Por otra parte, se sabe que en dichos sistemas el pH del medio de reacción juega un rol muy importante debido a que por encima de pH = 3,2 la solubilidad del Fe(III)_{ac} decrece notablemente, resultando en la pérdida de actividad catalítica del mismo.

Lo expuesto hasta aquí pone de manifiesto la existencia de varios parámetros que tienen gran influencia en el comportamiento cinético de estos sistemas. Es por este motivo, que a continuación se expondrán los factores más importantes que pueden influenciar el mecanismo de Fenton.

3.1.1. Reactividad de los Complejos vs Intermediarios Reductores

De manera general, y como se mencionó previamente, una de las modificaciones que se han propuesto para que el proceso Fenton tenga un mejor desempeño es agregar un agente capaz de complejar al Fe(III) y extender su rango de solubilidad a valores de pH cercanos a la neutralidad. Esta estrategia ha sido utilizada en el presente trabajo de Tesis, tanto para las investigaciones expuestas en este capítulo como para los sistemas estudiados en el próximo. Un aspecto clave a tener en cuenta en los sistemas tipo-Fenton es el hecho de que la eficiencia en el reciclado del catalizador es bastante sensible a cambios en la esfera de coordinación del Fe(III)^[6], y la presencia de agentes quelantes del Fe(III) (por ejemplo, contaminantes orgánicos) puede afectar la producción de Fe(II) tanto a través de vías fotoinducidas como de vías no fotoinducidas^[6]. Por ejemplo, es bien conocido que la presencia de grandes concentraciones de oxalato (Oxa) suprime la producción de radicales hidroxilo en sistemas tipo-Fenton operados en oscuridad.



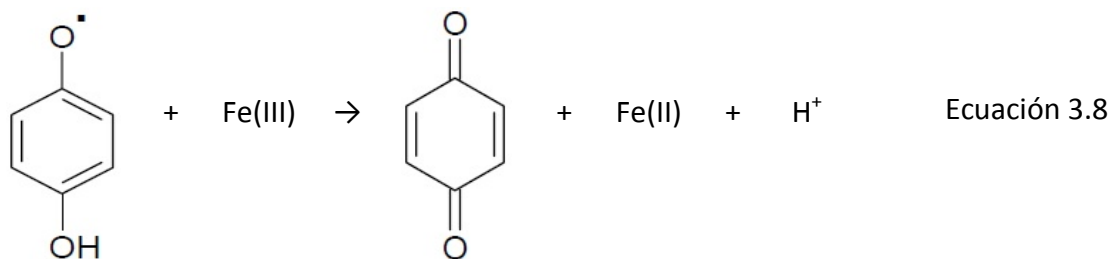
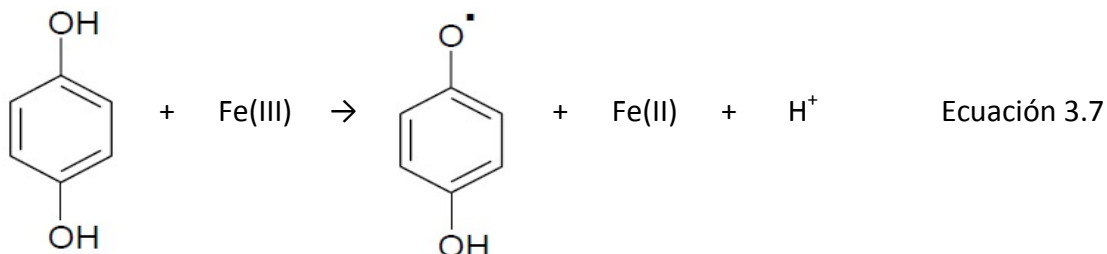
En general, a medida que la estabilidad de un complejo de Fe(III) se incrementa, se vuelve más difícil de reducir, en algunos casos a pesar de un potencial de reducción adecuado^[7,8]. Para estos sistemas, la existencia de sitios accesibles en los complejos férricos es uno de los factores más importantes que controla la velocidad global de reducción^[9].

Sin embargo, muchas veces se pueden lograr velocidades globales de reducción interesantes a pesar de que la reactividad de los complejos de Fe(III) no sea tan elevada.

La velocidad de reducción de las especies de Fe(III) en ausencia de irradiación depende del ambiente redox de la mezcla de reacción. Por ejemplo, muchos radicales centrados en el Carbono, formados a medida que procede el tratamiento, son capaces de reducir a las especies de Fe(III) (Ecuación 3.6).



Más aún, la mayoría de los compuestos aromáticos son hidroxilados durante los primeros pasos de la oxidación, conduciendo a la formación de intermediarios estructuralmente relacionados con la Hidroquinona (dihidroxibencenos sustituidos en orto y para) que son conocidos por ser reductores que pueden participar en la producción de Fe(II)^[1].



Debido a las múltiples reacciones que involucran la producción de intermediarios capaces de reducir al Fe(III), en los procesos tipo-Fenton usualmente se observa un comportamiento de tipo autocatalítico, en el que luego de un período de inducción inicial la producción de Fe(II) es sustancialmente incrementada y el proceso global es acelerado^[3, 5, 10].

Por lo tanto, se espera que el comportamiento cinético para estos sistemas dependa fuertemente del compromiso entre la reactividad de los complejos férricos y la capacidad de los intermediarios de reducir al Fe(III).

3.1.2. Sistemas operados en ausencia y en presencia de irradiación

Como se describió en la sección anterior, la reactividad de los complejos de Fe(III) es un factor clave en la velocidad global del proceso. No obstante, dicha reactividad puede verse incrementada notablemente si se utiliza una fuente de irradiación UV-vis de manera de mejorar la eficiencia en la producción de Fe(II) en los sistemas foto-Fenton^[11, 12]. El incremento de la eficiencia se debe principalmente a la fotólisis de las especies de Fe(III), tales como los acuo-complejos y los complejos formados con ligandos orgánicos, los cuales se disocian en el estado excitado para producir Fe(II) y el ligando oxidado^[1].



La velocidad global de producción de Fe(II) depende de la naturaleza y de las propiedades espectroscópicas de las especies férricas involucradas, así como también de la intensidad y la distribución espectral de la radiación incidente. Por ejemplo, aunque la excitación de las bandas de transferencia de carga del ligando al metal de los acuo-complejos conduce a la generación de radicales hidroxilo^[13, 14], la fracción de la radiación absorbida por los acuo-complejos de Fe(III) para longitudes de onda mayores a 300 nm es demasiado pequeña para su utilización práctica en tratamientos de aguas.

3.1.3. Compuestos alifáticos vs compuestos aromáticos. Aspectos tecnológicos.

Varios autores han estudiado el comportamiento químico de los complejos férricos formados con ligandos orgánicos^[15-17] y han mostrado que los cromóforos orgánicos naturales pueden mejorar en gran medida la reducción del Fe(III) bajo condiciones de irradiación solar^[18]. Este incremento en la generación fotoquímica de Fe(II) puede ser

explicado, por un lado, por el cambio en el espectro de absorción hacia mayores longitudes de onda de los complejos formados entre el Fe(III) y los ligandos orgánicos con respecto al espectro de absorción de los acuo-complejos y por otro, debido al alto rendimiento cuántico de producción de Fe(II) usualmente exhibido por los complejos férricos de ácidos carboxílicos de bajo peso molecular^[15]. En este contexto, la fotólisis de los complejos de hierro con diferentes ácidos carboxílicos de bajo peso molecular ha sido considerada para el diseño de estrategias de tratamiento de aguas. Por ejemplo, los complejos Fe(III)-Oxalato^[19], Fe(III)-Citrato^[20], Fe(III)-Piruvato^[21], Fe(III)-Etilendiaminadisuccinato^[22], han sido utilizados para degradar contaminantes orgánicos e inorgánicos. La fotorreactividad de los complejos de Fe(III) con ligandos del tipo carboxilatos y policarboxilatos alifáticos es bien conocida y usualmente conduce a la descarboxilación de los ligandos orgánicos^[15, 23]. Este último hecho no es deseable desde un punto de vista tecnológico, debido a que junto con la eliminación del contaminante se degrada también el complejante del Fe(III), teniendo que reponerse en un próximo tratamiento.

Resulta importante señalar que, a pesar de que muchos autores han evaluado el desempeño de carboxilatos o policarboxilatos alifáticos en sistemas Fenton modificados, son escasos los estudios acerca del comportamiento de carboxilatos aromáticos durante la fotólisis de los complejos férricos^[9]. Por este motivo, en el presente capítulo se presenta un estudio minucioso del comportamiento de diferentes derivados del Ácido Benzoico en sistemas tipo-Fenton.

3.1.4. Perspectivas del capítulo

En el presente capítulo se estudió, en primer lugar y con fines comparativos, la descomposición del H₂O₂ tanto por vías térmicas como por vías fotoquímicas para sistemas Fenton modificados por la presencia de los ligandos alifáticos Citrato y Oxalato. Si bien el comportamiento del Fe(III) en presencia de estos compuestos ya ha sido estudiado

por otros autores, los resultados de este primer grupo de ensayos servirán como referencia para entender el comportamiento del Fe(III) en condiciones de reacción equivalentes, pero en presencia de ligandos aromáticos derivados del Ácido Benzoico.

Posteriormente se procedió al estudio exhaustivo de la complejación entre el Fe(III) y diferentes derivados del Ácido Benzoico (HBAs) en un amplio rango de valores de pH comprendido entre 1,5 y 7,5.

Por otra parte, debido a que la producción de Fe(II) puede ser sustancialmente afectada por la presencia de agentes complejantes del Fe(III), se procedió a evaluar la tendencia de diferentes complejos de Fe(III) con los HBAs a participar en caminos reductivos. En este contexto, fue necesario un estudio comparativo de las velocidades de reducción en ausencia de radiación de los complejos férricos debido a que las mismas determinan la actividad catalítica en los sistemas tipo-Fenton.

Además, dado que la formación “in situ” de diferentes intermediarios reductores del Fe(III) tiene una relación directa con los perfiles autocatalíticos registrados para la degradación de los diferentes HBAs, se procedió a estudiar la capacidad de varios compuestos polihidroxiaromáticos para reducir al Fe(III). Estos resultados junto con el análisis de datos relacionados con la formación de productos primarios durante el proceso Fenton, obtenidos previamente a la realización de esta Tesis, permitieron mejorar la comprensión acerca de los factores que determinan los perfiles cinéticos de derivados del Ácido Benzoico en sistemas tipo-Fenton.

Tal como se mencionó anteriormente, en los sistemas foto-Fenton, el comportamiento fotoquímico de los complejos puede tener un efecto notable sobre las velocidades de reacción por lo que se analizó la influencia del pH en las cinéticas de degradación de dichos sustratos tanto en ausencia como en presencia de radiación UV-vis.

Finalmente, se analizó el empleo de los ligandos aromáticos estudiados a lo largo del capítulo para un potencial uso desde el punto tecnológico en sistemas foto-Fenton modificados para operar a valores de pH cercanos a la neutralidad.

3.2. Materiales y Métodos

3.2.1. Reactivos

Los reactivos orgánicos empleados en los diferentes ensayos fueron: Citrato de Sodio (Cit), Oxalato de sodio (Oxa), Ácido 2-hidroxibenzoico (2HBA), Ácido 2,4-dihidroxibenzoico (2,4dHBA), Ácido 2-hidroxi-4-nitrobenzoico (2H4NBA), Ácido 2-hidroxi-5-nitrobenzoico (2H5NBA), Ácido 3-hidroxi-4-nitrobenzoico (4H3NBA), Hidroquinona (HQ), Catecol (CAT), Negro de Amido (AB). Los reactivos orgánicos fueron utilizados sin una purificación posterior. Los agentes inorgánicos empleados en los diferentes ensayos fueron: H_2O_2 , HClO_4 , NaOH y $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Las soluciones fueron preparadas usando agua Milli-Q. Las soluciones de Fe(III) una vez preparadas fueron inmediatamente utilizadas para prevenir la precipitación de hidróxidos de Fe(III). El pH de las soluciones fue ajustado con HClO_4 (0,1M) y NaOH (0,1M). Las fases móviles para las corridas de cromatografía líquida fueron preparadas usando acetonitrilo de grado HPLC (ACN), Trietilamina, Ácido Fosfórico (H_3PO_4) y Ácido Fórmico (HCOOH).

3.2.2. Procedimiento experimental

3.2.2.1 Caracterización de los equilibrios de complejación entre el Fe(III) y ligandos aromáticos

Análisis quimiométrico de los espectros de absorción UV-vis.

Las matrices de datos espectrofotométricos correspondientes a los experimentos de complejación, fueron analizadas mediante los métodos de resolución multivariada de curvas, previamente descriptos en el Capítulo 2, con el objetivo de obtener una estimación de las funciones de distribución y de los perfiles espectrales correspondientes a los diferentes sistemas conteniendo Fe(III) y los hidroxí derivados del Ácido Benzoico. Las estimaciones iniciales de los espectros individuales y de los perfiles de concentración

fueron obtenidas por el método de la proyección ortogonal^[27,28] y el análisis de los factores evolutivos^[27,28]. Con el objetivo de reducir las ambigüedades rotacionales, se usaron restricciones químicamente relevantes^[29] tales como condición de cierre, no negatividad, selectividad y unimodalidad.

Simulación de las funciones de distribución y obtención de las constantes de formación de los complejos

Las funciones de distribución obtenidas mediante MCR-ALS sirvieron como punto de partida para simular los diferentes equilibrios mediante el software comercial CheaqsPro^[30]. Este software es capaz de simular los perfiles de concentración de las especies en equilibrio, a partir de la resolución numérica de los sistemas de ecuaciones algebraicas que describen los equilibrios de complejación y los balances de materia correspondientes. Los valores de las constantes condicionales de formación para los diferentes complejos (a una fuerza iónica $\mu = 0,1$ M y $T = 20,0$ °C) fueron estimados siguiendo un procedimiento heurístico consistente en la comparación de los perfiles simulados con los perfiles obtenidos mediante la resolución multivariada.

3.2.2.3 Reactividad de las especies de Fe(III) en presencia de Hidroquinona como agente reductor

Con el objeto de evaluar la reactividad de los complejos se realizaron experimentos en ausencia de irradiación usando HQ como agente reductor del Fe(III), a pH = 3,0 y $T = 24 \pm 1$ °C. Alícuotas de 0,5 ml de soluciones de Fe(III) (0,2 mM) preparadas en presencia de un exceso de diferentes HBAs (2 mM), se hicieron reaccionar con 0,5 ml de soluciones de HQ (0,1 mM) en celdas de cuarzo de 4 ml. Se realizaron experimentos de control usando soluciones con la misma concentración de Fe(III), pero en ausencia de los HBAs. La producción de Fe(II) a diferentes tiempos de reacción fue analizada según lo explicado en

el Capítulo 2. Para los ensayos en presencia de Catecol y 4-Nitrocatecol se procedió de manera similar.

3.2.2.4 Degradación térmica y fotoquímica de HBAs en presencia de Fe(III) y H₂O₂

Se realizaron ensayos cinéticos en ausencia de irradiación en reactores de 500 mL con agitación continua, en el rango de pH comprendido entre 3,0 y 7,0, a una temperatura de 20 °C y empleando las siguientes concentraciones iniciales: [Fe(III)] = 0,15mM, [Ligando] = 1mM y [H₂O₂] = 5mM. Los ligandos utilizados fueron: 2HBA, 2,4dHBA, 2H4NBA y 2H5NBA.

En los experimentos en presencia de irradiación se trabajó a $20 \pm 1^\circ\text{C}$, pH = 7,0 y se varió la concentración de H₂O₂ entre 5 y 15 mM. En los ensayos se utilizó una lámpara de arco de mercurio de media presión (Philips HPK 125 W) y un reactor de 500 ml construido con vidrio pyrex tal como se describió en el Capítulo 2. El agregado de H₂O₂ marcó el tiempo inicial de las reacciones. Todos los reactivos fueron mantenidos en oscuridad antes de comenzar la irradiación con el objetivo de evitar la generación de Fe(II) durante la preparación de la muestra y el llenado del reactor. A tiempos previamente establecidos, se tomaron muestras de 2 ml de la mezcla de reacción las cuales fueron mezcladas con 2 ml de MeOH para prevenir la degradación de los productos de reacción por los radicales HO[•] generados luego de tomar la muestra. Los espectros UV-vis de cada muestra fueron registrados entre 200 y 800 nm en una celda de 0,2 cm de camino óptico. Además, se monitoreó la evolución del pH de la mezcla de reacción a diferentes tiempos.

En los ensayos diseñados para evaluar la potencial aplicación tecnológica de sistemas Fenton modificados por la presencia de HBAs (Sección 3.3.7), se empleó Negro de Amido como sustrato a degradar y se trabajó de manera similar.

3.3. Resultados y discusión

3.3.1. Cinéticas de consumo de H_2O_2 en sistemas $\text{Fe(III)}/\text{Oxa}$ y $\text{Fe(III)}/\text{Cit}$

En una primera etapa se realizaron ensayos cinéticos en sistemas tipo-Fenton empleando los ligandos Citrato y Oxalato como complejantes del Fe(III) , tanto a pH 3,0 como a pH 6,0. En estos ensayos se estudiaron los perfiles de consumo de peróxido de hidrógeno que se muestran en la Figura 3-1. Cabe destacar que estos ensayos se hicieron para tener una estimación del orden de magnitud de las constantes aparentes de consumo de H_2O_2 en condiciones equivalentes a las empleadas en los estudios realizados en presencia de carboxilatos aromáticos.

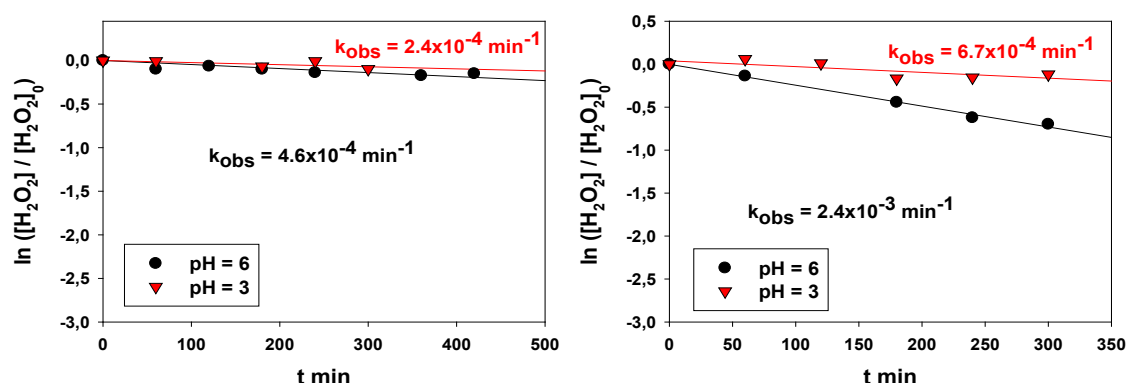


Figura 3-1. Perfiles de consumo de peróxido de hidrógeno para el sistema tipo-Fenton conteniendo los ligandos (a) citrato (b) oxalato. $[\text{Fe(III)}] = 0,15 \text{ mM}$, $[\text{Ligando}] = 1 \text{ mM}$, $[\text{H}_2\text{O}_2] = 5 \text{ mM}$.

Los resultados muestran que al cabo de varias horas el porcentaje de degradación alcanzado fue muy bajo, siendo las constantes aparentes de velocidad menores a $2.5 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ en todos los casos. Esto se debe a que ambos ligandos forman complejos muy estables con el Fe(III) inhibiendo su participación en el ciclo catalítico mediante la disminución de la tasa de producción de Fe(II) . En efecto, debido a que no se forma Fe(II) , no ocurre la reacción representada mediante la Ecuación 3.1 y por lo tanto no se genera el radical OH^\bullet , responsable de iniciar la oxidación de la materia orgánica.

Posteriormente se realizaron ensayos en las mismas condiciones que en el ensayo anterior, pero en presencia de irradiación UV-vis. Los ensayos se llevaron a cabo a valores de pH = 3,0, 4,0, 5,0 y 6,0 y al igual que en el caso en ausencia de irradiación las cinéticas se monitorearon a través de la medida del consumo de peróxido de hidrógeno. Al irradiar el sistema con luz UV-vis las velocidades aumentaron notablemente. Este comportamiento es consecuencia de la contribución de una nueva vía de reducción del Fe(III) (Ecuación 3.10), que resulta altamente eficiente debido a que el rendimiento cuántico de fotólisis para estos complejos es cercano a 1.

Los diferentes perfiles se ajustaron a una cinética de primer orden para poder comparar las constantes de velocidad de cada uno de los ensayos tal como se muestran en la Figura 3-2.

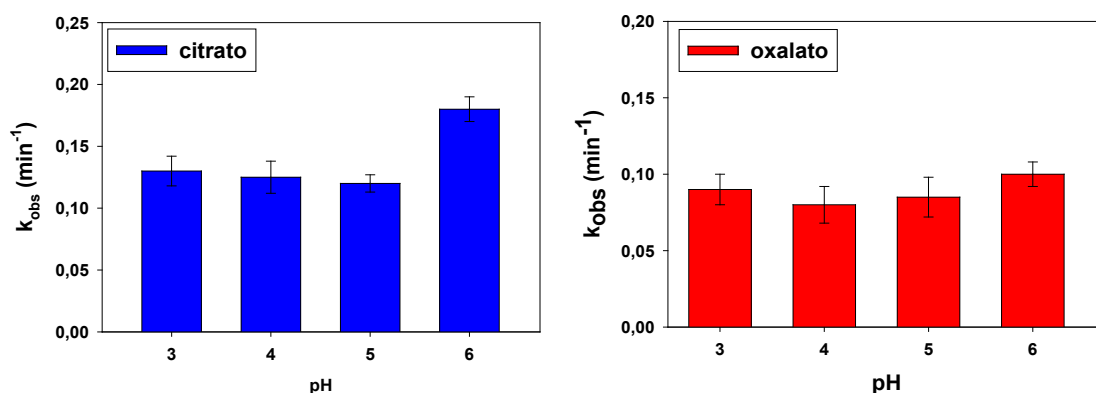


Figura 3-2. Constantes de velocidad observadas para el sistema foto-Fenton en función del pH. (a) citrato, (b) oxalato. $[\text{Fe(III)}] = 0,15 \text{ mM}$, $[\text{Ligando}] = 1 \text{ mM}$, $\text{H}_2\text{O}_2 = 5 \text{ mM}$.

La comparación de las Figuras 3-1 y 3-2 revela que las constantes de velocidad observadas en los ensayos en presencia de irradiación UV-vis son entre 2 y 3 órdenes de magnitud mayores que las constantes de velocidad obtenidas de los ensayos en ausencia de irradiación. Los valores ligeramente mayores para las constantes a pH = 6,0 pueden deberse a que a ese pH el Oxalato y el Citrato forman complejos del tipo $\text{Fe(III)}\text{L}_3$ cuyo rendimiento cuántico de fotólisis es máximo.

A su vez, y como complemento a las medidas de consumo de peróxido de hidrógeno, se midió el perfil de producción de Fe(II) para cada uno de los sistemas foto-Fenton estudiados. Para los sistemas estudiados se observaron perfiles muy similares. A modo de ejemplo, en la Figura 3-3 se muestra el perfil de producción de Fe(II) para el sistema conteniendo oxalato a pH = 3,0.

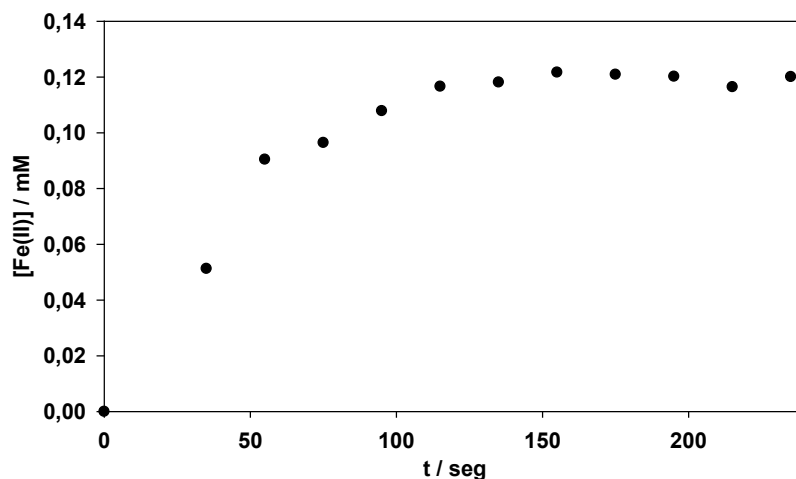


Figura 3-3. Producción de Fe(II) en función del tiempo para un sistema foto-Fenton a pH = 3,0.
 $[Fe(III)] = 0,15 \text{ mM}$, $[Oxa] = 1 \text{ mM}$, $[H_2O_2] = 5 \text{ mM}$.

En todos los casos se alcanzó un estado estacionario para la concentración de Fe(II) en menos de 3 minutos. Además, la concentración estacionaria de Fe(II) fue de 0,12 mM que es cercana a la concentración inicial de Fe(III) empleada (0,15 mM). Este hecho remarca la alta eficiencia de estos sistemas para el reciclado del catalizador.

3.3.2. Funciones de distribución de los complejos de Fe(III) con derivados del Ácido Benzoico

En la Figura 3-4 se muestran los ligandos empleados en los distintos experimentos de complejación:

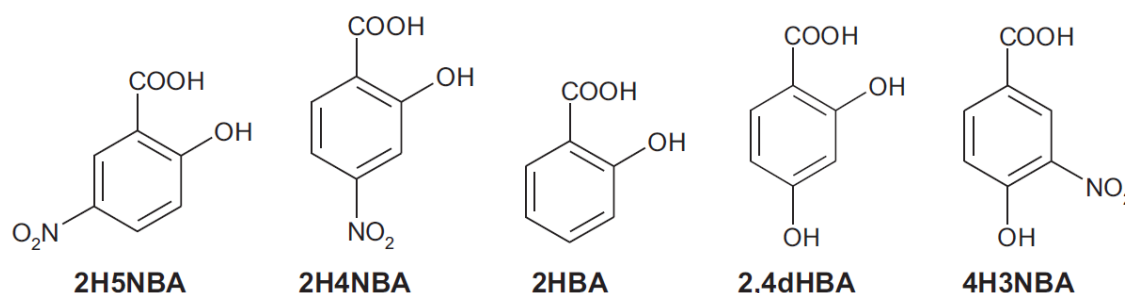


Figura 3-4. Ligandos empleados en las diferentes determinaciones

Los espectros obtenidos para la titulación en función del pH de sistemas conteniendo Fe(III) = 0,15mM y HBAs = 1mM se muestran en la Figura 3-5. Las concentraciones se eligieron de forma de que haya un exceso de ligando con respecto al catión para mantener al Fe(III) complejoado en solución en todo el rango de pH analizado ya que por encima de pH = 3,0, el Fe(III) forma oxihidróxidos que en una primera etapa polimerizan y posteriormente precipitan. En la Figura 3-6 se muestra la evolución de la absorbancia, a una longitud de onda fija para cada uno de los sistemas mostrados en la Figura 3-5, en función del pH. Cabe destacar que para el sistema conteniendo el ligando 4H3NBA, no se evidenciaron cambios de absorbancia. Este comportamiento muestra que en las condiciones ensayadas no se forma un complejo entre el Fe(III) y 4H3NBA. Esto se debe a que para que ocurra la complejación, debe encontrarse un grupo –OH en la posición orto con respecto al grupo carboxílico siendo el 4H3NBA el único de los ligandos empleados que no cumple esta condición (Figura 3-4). Por este motivo es que solo presentarán los resultados para los sistemas conteniendo el resto de los ligandos.

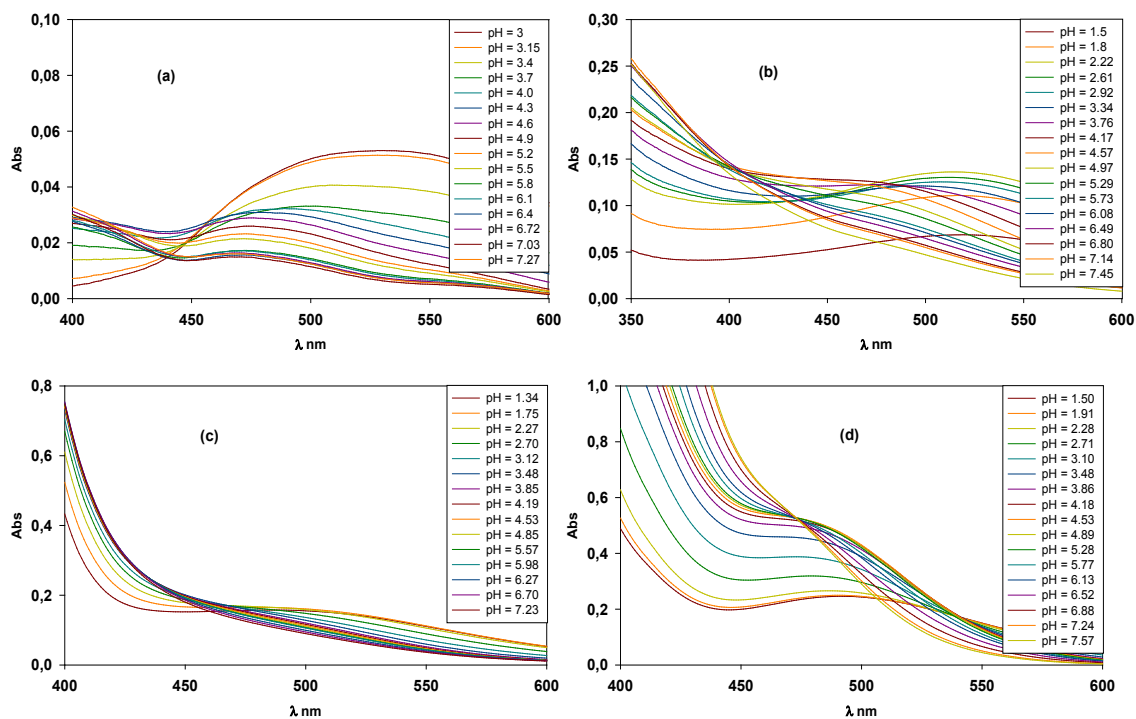
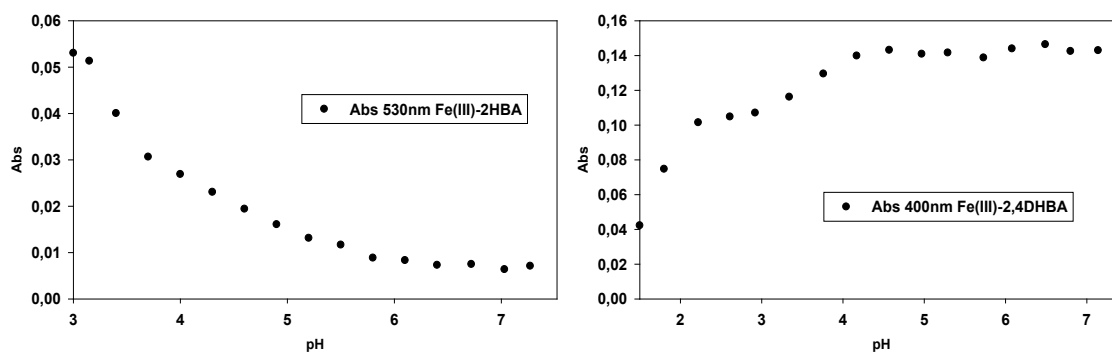


Figura 3-5. Espectros de absorción UV-vis a diferentes pHs para los sistemas conteniendo $[Fe(III)] = 0.15 \text{ mM}$, (a) $[2HBA] = 1 \text{ mM}$, (b) $[2,4dHBA] = 1 \text{ mM}$ (c) $[2H4NBA] = 1 \text{ mM}$ (d) $[2H5NBA] = 1 \text{ mM}$. $T = 20.0^\circ\text{C}$.



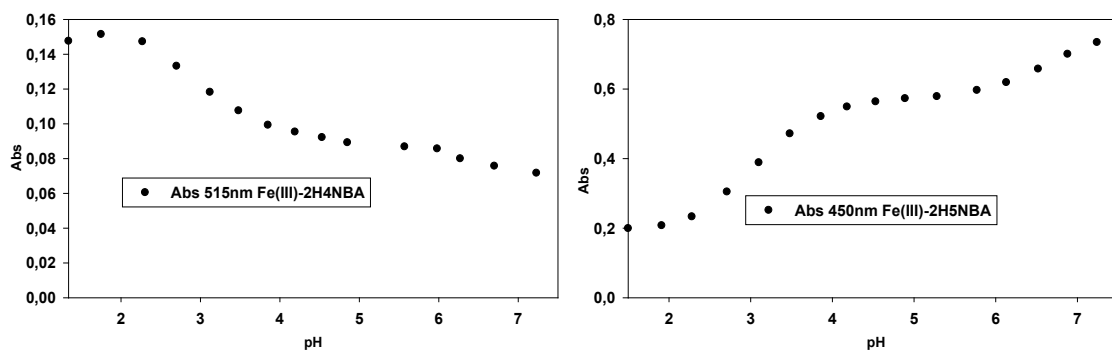


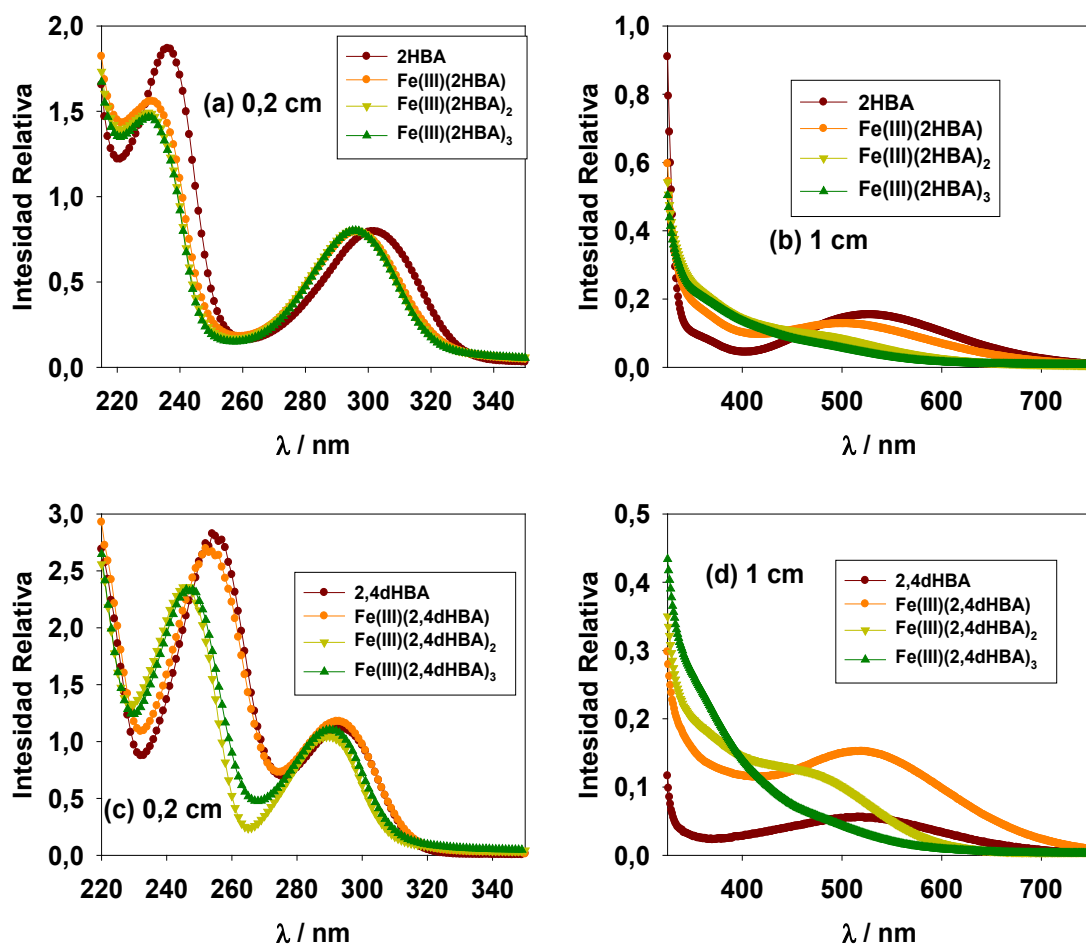
Figura 3-6. Perfiles de Absorbancia en función del pH para sistemas conteniendo $[Fe(III)]=0.15mM$, (a) $[2HBA]=1mM$, (b) $[2,4dHBA]=1mM$ (c) $[2H4NBA]=1mM$ (d) $[2H5NBA]=1mM$. $T=20,0^{\circ}C$

El resultado mostrado en la Figura 3-6 pone de manifiesto que a medida que cambia el pH del medio se producen fuertes cambios en la absorbancia de la solución. Si bien al variar el pH cambian las formas ácido-base de los ligandos y estas presentan diferencias en sus espectros de absorción, muchas de las bandas de absorción registradas no coinciden con las observadas para los ligandos en ausencia de Fe(III) reportadas en la literatura^[9-10]. Este comportamiento sugiere que el Fe(III) forma diferentes complejos al variar el pH del medio entre 1,5 y 7,0 con cada uno de los ligandos empleados.

Teniendo en cuenta que el conocimiento de la estequiometría de complejación y de las funciones de distribución en todo el rango de pH es muy importante, se realizó un estudio sistemático del comportamiento espectral a distintos pHs y para diferentes longitudes de onda.

Los datos de las matrices de los espectros UV-vis de cada uno de los sistemas Fe(III)/Ligando fueron analizados mediante los métodos de resolución de curvas (MCR-ALS) descritos en la sección experimental con el objetivo de obtener las funciones de distribución para los diferentes complejos de Fe(III) formados en función del pH (Figura 3-8). Los espectros UV-vis empleados para hacer los ajustes se registraron en el rango de 200 a 750 nm, pero debido a las importantes diferencias en las absorbancias en las diferentes zonas del espectro, para la región comprendida entre 200 y 350 nm se empleó

una celda de camino óptico de 0,2 cm mientras que para la región comprendida entre 325 y 750 nm se utilizó una celda de 1 cm de camino óptico. Por este motivo los resultados de la resolución espectral se muestran separados en 2 gráficos dependiendo del camino óptico de la celda utilizada (Figura 3-7).



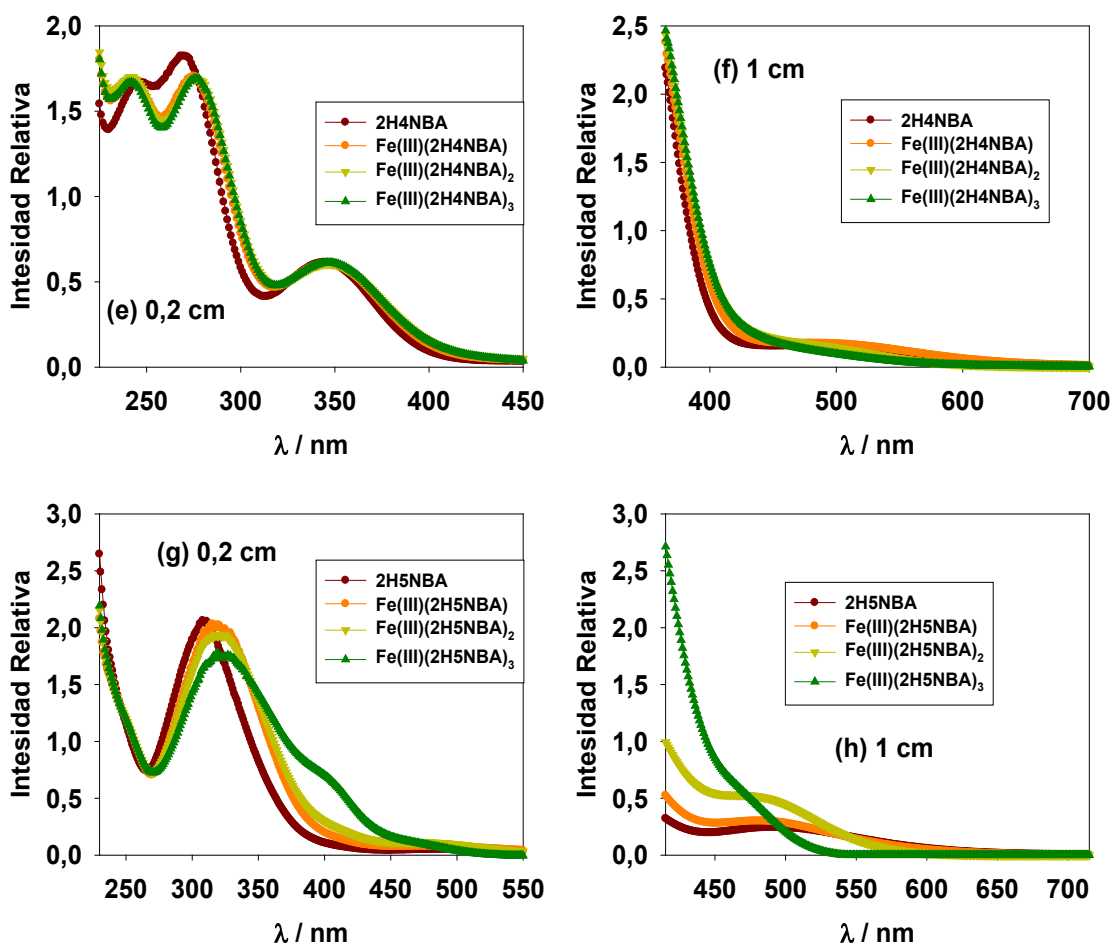


Figura 3-7. Espectros resueltos mediante el algoritmo MCR-ALS para sistemas conteniendo $[Fe(III)] = 0.15mM$ y $[1mM]$ de 2HBA (a y b), 2H4NBA (e y f), 2H5NBA (g y h).

En todos los casos fueron necesarias 4 contribuciones para describir el comportamiento espectral del sistema en todo el rango de valores de pH. Las funciones de distribución asociadas a las contribuciones mostradas en la Figura 3-7 se presentan en la Figura 3-8 y sugieren la formación de complejos con estequiometrías Fe(III):Ligando iguales a 1:1, 1:2 y 1:3 para cada uno de los HBA empleados. La cuarta contribución fue identificada como el ligando libre.

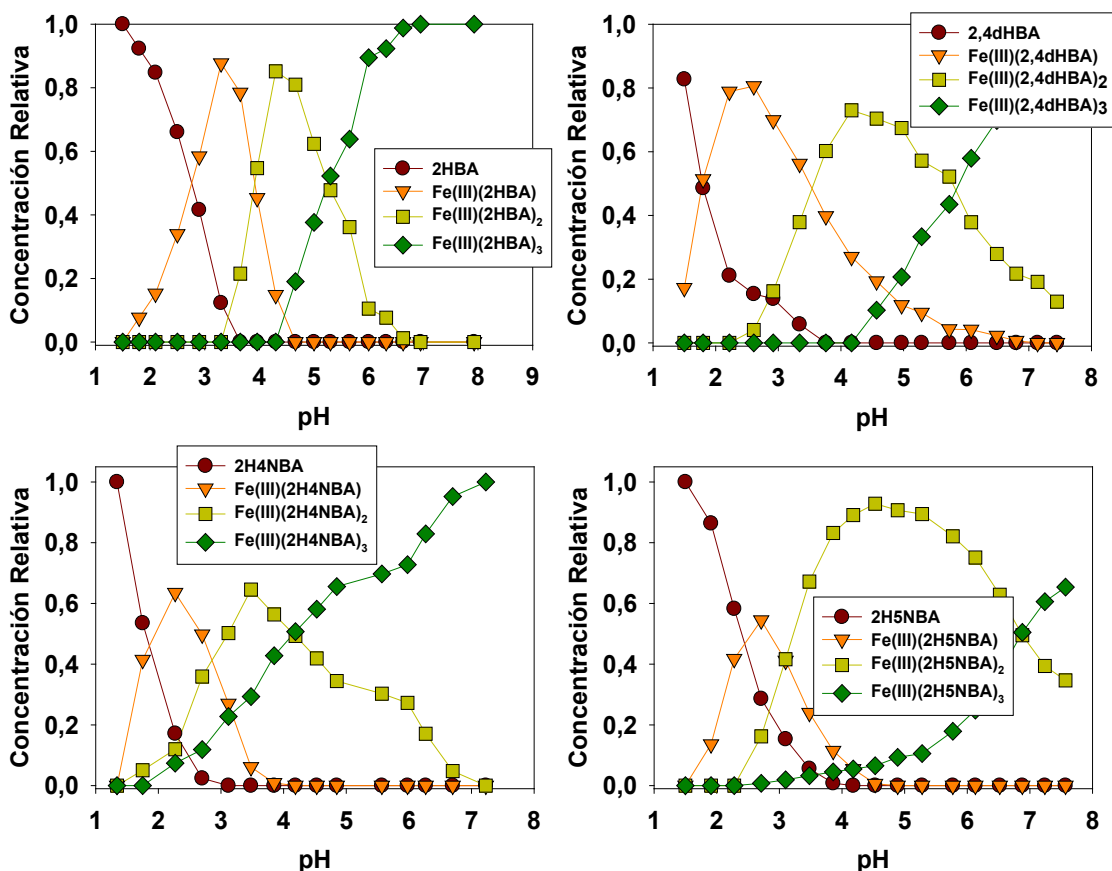


Figura 3-8. Funciones de distribución obtenidas mediante el algoritmo MCR-ALS para sistemas conteniendo $[\text{Fe(III)}] = 0,15\text{mM}$ y $[1\text{mM}]$ de 2HBA (a), 24dHBA (b), 2H4NBA (c), 2H5NBA (d).

Posteriormente se empleó el software CheaqsPro para simular los equilibrios de los complejos encontrados y poder obtener las constantes de complejación de los mismos. Las simulaciones de los diferentes equilibrios mediante este programa se realizaron de manera de que coincidan con las funciones de distribución obtenidas mediante MCR-ALS. Para realizar la simulación mediante este programa, se emplearon datos de las constantes ácido-base de los ligandos empleados (Tabla 3-1) y las constantes de formación de diferentes complejos acuosos de Fe(III) extraídas de la literatura ^[31].

Las reacciones que representan a los equilibrios ácido-base de los Ligandos (L) (Ecuaciones 3.11 y 3.12) y a los fenómenos de complejación (Ecuaciones 3.13, 3.14 y 3.15) se muestran a continuación:

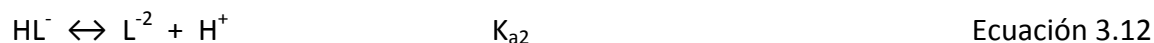


Tabla 3-1. Valores extraídos de la literatura para las constantes ácido-base de los diferentes compuestos estudiados.

Compuesto	pKa ₁ (-COOH)	pKa ₂ (-OH)
2H5NBA	1.95-2.31 ^[5,10]	9.87-10.34 ^[6,7,10]
2H4NBA	2.31 ^[6]	---
2HBA	2.57-3.10 ^[5,8]	13.38-13.74 ^[11-13]
24dHBA	2.62 ^[10]	9.0 ^[14]

Con las Ecuaciones 3.11 a 3.15, se simularon las funciones de distribución en todo el rango de pH para una fuerza iónica 0,1 M tal como se muestra en la Figura 3-9.

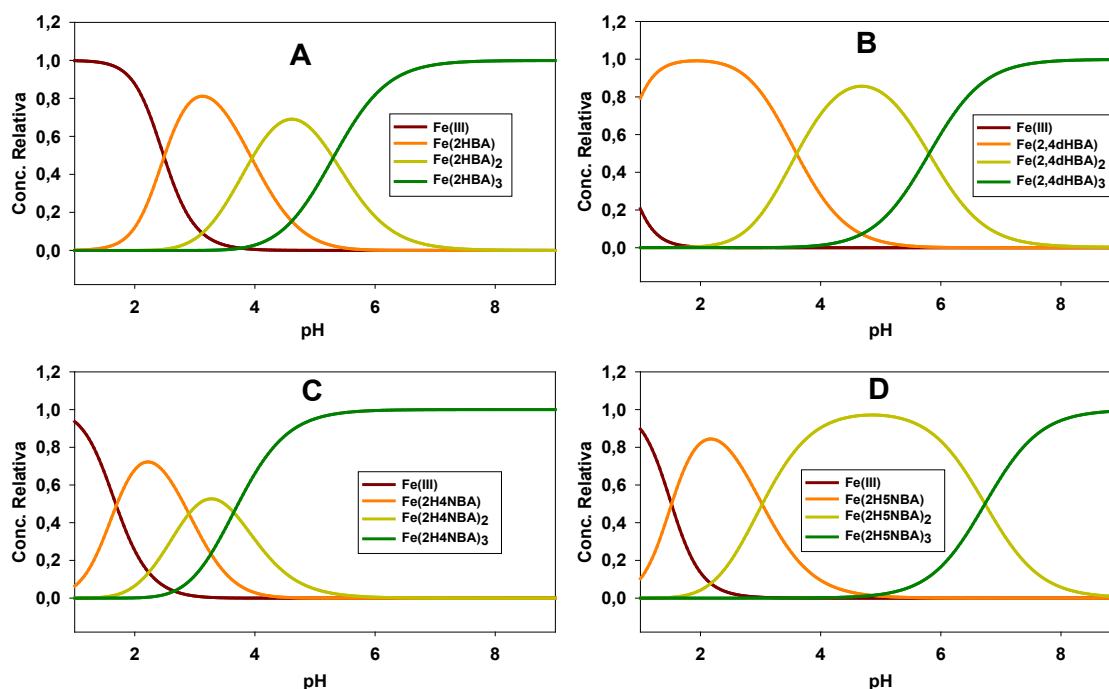


Figura 3-9. Funciones de distribución simuladas mediante el programa CheaqsPro para sistemas conteniendo $[Fe(III)] = 0,15mM$ y diferentes ligandos en concentración 1 mM: (A) 2HBA, (B) 2,4dHBA, (C) 2H4NBA, (D) 2H5NBA. Fuerza iónica: 0,1 M. $T = 20\text{ }^{\circ}C$.

Como se puede observar, las funciones de distribución simuladas mediante el programa CheaqsPro describen el rango en el que existen los 3 complejos Fe(III)-L para cada uno de los ligandos empleados. Los valores de K_1 , K_2 y K_3 fueron seleccionados para que los perfiles simulados coincidan lo mejor posible con las curvas obtenidas experimentalmente a través del algoritmo MCR-ALS. En la Figura 3-10, se comparan a modo de ejemplo las funciones de distribución experimentales (Figura 3-8) y las obtenidas teóricamente (Figura 3-9) para el sistema con el ligando 2H5NBA.

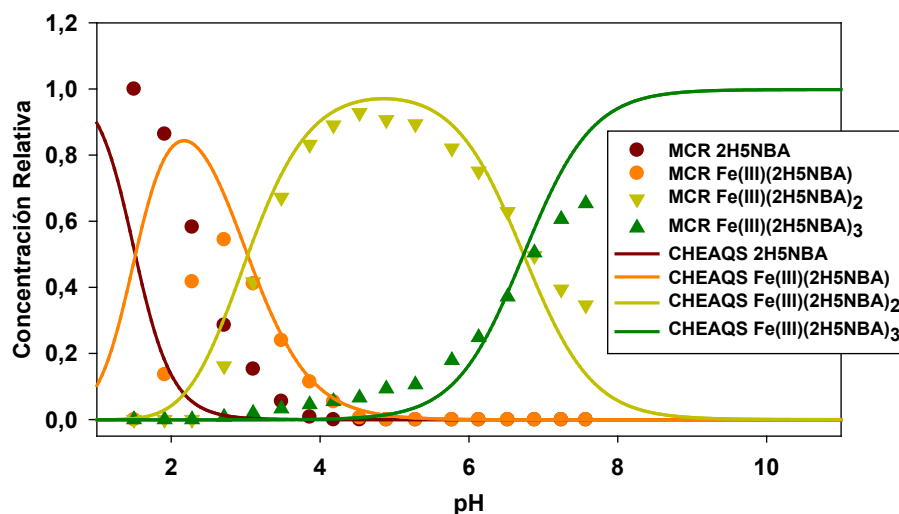


Figura 3-10. Comparación entre las funciones de distribución obtenidas por MCR-ALS con las simuladas mediante el programa CheaqsPro para el sistema Fe(III)/2H5NBA.

Luego de varias simulaciones con el programa CheaqsPro, realizadas asignando diferentes valores a los parámetros K_1 , K_2 y K_3 , se pudieron optimizar constantes para la formación de cada uno de los complejos. Los valores se enumeran en la Tabla 3-2.

Como se puede apreciar en la Figura 3-10, los perfiles calculados con CheaqsPro son razonablemente similares a los obtenidos por MCR-ALS, especialmente entre valores de pH levemente ácidos y neutros. Las diferencias observadas en los extremos del intervalo de pH analizado posiblemente estén relacionadas con una insuficiente resolución, por parte del algoritmo MCR-ALS, de los espectros correspondientes a las especies cuyas funciones de distribución no presentan un máximo dentro del dominio experimental ensayado.

Tabla 3-2. Constantes de Formación para diferentes complejos de Fe(III)*.

Complejo	Log K ₁ (1:1)	Log K ₂ (1:2)	Log K ₃ (1:3)
Fe(2HBA)	14,70	12,80	11,50
Fe(24dHBA)	12,85	8,15	6,00
Fe(2H4NBA)	12,30	10,85	10,15
Fe(2H5NBA)	12,10	10,03	6,37

* Fuerza iónica = 0,1 M, T=20.0°C.

Vale la pena remarcar que las constantes de complejación entre Fe(III) y el ligando 2H5NBA para los diferentes equilibrios se encuentran en concordancia con las constantes reportadas por Crisponi y col^[32].

3.3.3. Reactividad de los complejos férricos y producción de Fe(II) a través de vías no radiativas

Teniendo en cuenta que el paso limitante de la velocidad en la mayoría de los sistemas tipo-Fenton es la producción de Fe(II) asociada a la formación *in situ* de intermediarios reductivos, se estudió la reducción de los distintos complejos férricos, estudiados en la Sección 3.3.2., a través de ensayos en ausencia de irradiación. Se eligió a la Hidroquinona (HQ) como agente reductor modelo, debido a que la hidroxilación de compuestos aromáticos usualmente conduce a la generación de especies similares a la Hidroquinona.

La Figura 3-11 compara los perfiles de producción de Fe(II) obtenidos a partir de soluciones acuosas de Fe(III) en ausencia y en presencia de los diferentes HBAs.

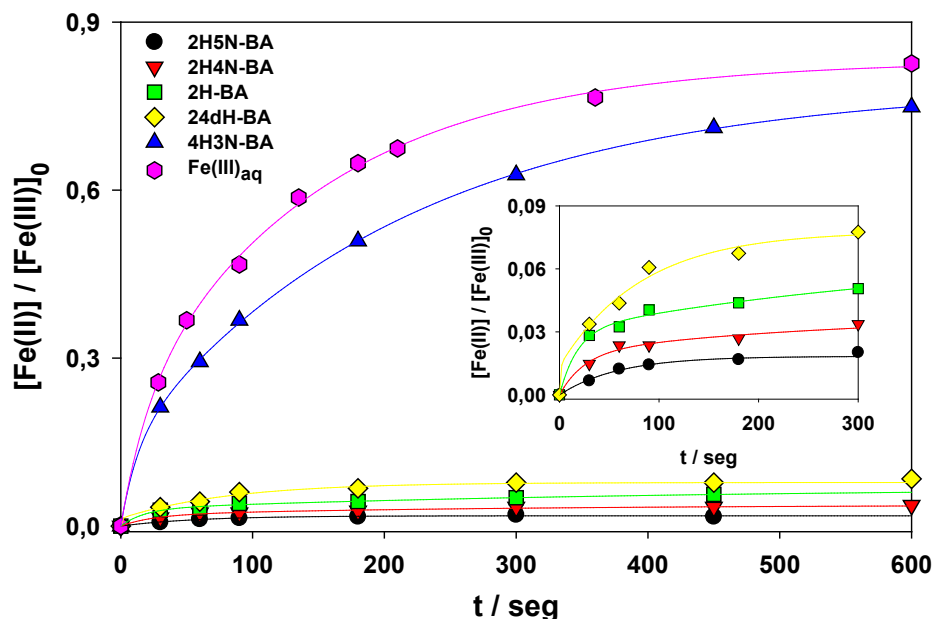


Figura 3-11. Producción de $Fe(II)$ inducida por HQ para diferentes especies férricas en oscuridad. $[Fe(III)]_0 = 2.0 \times 10^{-4} M$, $[HQ]_0 = 2.0 \times 10^{-4} M$, $[L]_0 = 2.0 \times 10^{-3} M$, pH 3.0 y 24 °C. Con fin comparativo Se incluye $Fe(III)_{ac}$. Inserción: Producción de $Fe(II)$ observada en presencia de los ligandos capaces de complejar al $Fe(III)$ de la Figura 3-11 durante los primeros 5 minutos de reacción para una mejor comparación.

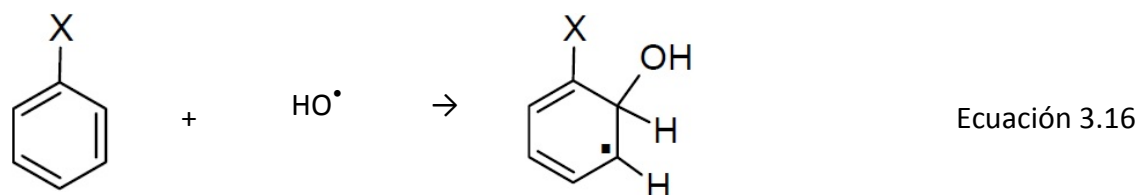
Para todos los HBAs capaces de formar complejos de $Fe(III)$, la fracción de $Fe(III)$ reducida por Hidroquinona luego de 10 minutos fue menor a 12%, mientras que la producción observada a partir del $Fe(III)_{ac}$ fue de al menos 75% en la misma escala de tiempo. Los complejos formados con 2H4NBA y 2H5NBA exhibieron menores eficiencias de reducción de $Fe(III)$ (3-5%) que aquellas observadas para el 2HBA y 2,4dHBA (8-12 %). Resultados similares, reportados para complejos de $Fe(III)$ con Catecol y Nitrocatecol^[33], fueron atribuidos al bajo potencial de reducción de los complejos formados con los nitro-derivados. Además, se debe hacer notar que debido a que el 4H3NBA no forma complejos con el $Fe(III)$, la producción de $Fe(II)$ en este caso es cercana a la observada para el $Fe(III)_{ac}$ en ausencia de los HBAs (Figura 3-11). Por lo tanto, en línea con los resultados reportados en presencia de quelatos alifáticos tales como el oxalato^[8], la reducción del $Fe(III)$ también puede ser suprimida en presencia de carboxilatos aromáticos capaces de actuar como agentes complejantes fuertes. Estas observaciones tienen importantes implicancias en las

cinéticas de degradación de contaminantes orgánicos en sistemas tipo-Fenton. La capacidad de las especies férricas de ser reducidas parece ser un factor clave adicional que puede afectar drásticamente las formas autocatalíticas de los perfiles de degradación y por lo tanto también la velocidad global de la reacción.

3.3.4. Mecanismo de oxidación e intermediarios de reacción

3.3.3.1 Intermediarios Primarios Esperados

En los sistemas Fenton operados a un pH cercano a 3,0, el primer paso de oxidación para compuestos aromáticos es generalmente la adición del radical HO^\bullet a un anillo aromático para formar radicales del tipo hidroxiciclohexadienilo (Ecuación 3.16) que posteriormente pueden sufrir distintas reacciones para generar los productos de oxidación primarios^[1].



La adición de los radicales HO^\bullet a los anillos aromáticos que poseen grupos desactivantes (por ejemplo, grupos sustituyentes aceptores de electrones como el NO_2 o el COOH), es principalmente de naturaleza estadística^[2, 34]. Sin embargo, para anillos aromáticos con grupos activantes (por ejemplo, el grupo $-\text{OH}$), la adición electrofílica del HO^\bullet es principalmente dirigida hacia las posiciones orto y para^[34]. Más aún, en presencia de grupos tanto activantes como desactivantes, el efecto de los grupos activantes es el que prevalece^[34]. Por otro lado, es importante destacar que el ataque electrofílico del HO^\bullet sobre el carbono unido al grupo nitro es menos probable^[2, 35], mientras que el grupo carboxílico es mucho más lábil y el ataque del HO^\bullet a derivados del Ácido Benzoico puede resultar en productos descarboxilados^[36-38]. En consecuencia, para los HBAs estudiados en el presente trabajo de Tesis es muy probable que la adición del HO^\bullet sea gobernada principalmente por los efectos directores de los sustituyentes OH y pueda ocurrir tanto en

el carbono unido al grupo carboxilo (con la correspondiente liberación de CO_2) como en una posición no sustituida. En base a estos conceptos, en el Esquema 3-1 se muestran los principales productos primarios esperados luego del ataque del radical HO^\bullet a los diferentes hidroxi derivados del Ácido Benzoico empleados.

Esquema 3-1: Productos primarios esperados para cada HBA

Compuesto	Estructura	Descarboxilación	Adición en para	Adición en orto
2H5NBA			Bloqueado por NO_2	
2H4NBA				
4H3NBA			Descarboxilación	
2HBA				
2,4dHBA				

3.3.3.2 Análisis de los resultados de HPLC-MS

Posteriormente se procedió a la interpretación de datos de experimentos obtenidos por nuestro grupo de investigación. Previamente a la realización de esta tesis la doctora Daniela Nichela bajo la supervisión de la Doctora Esther Oliveros, realizó estudios de los productos de oxidación de los HBAs usando la técnica HPLC-MS. Dada la complejidad de los resultados obtenidos, en el presente trabajo de Tesis y con la ayuda de los ensayos de reducción (Sección 3.3.3.), se trabajó en la interpretación de los resultados obtenidos en la Université Toulouse III (Paul Sabatier UPS). En dichos ensayos se hicieron experimentos tipo-Fenton en ausencia de irradiación para la oxidación de los derivados del Ácido Benzoico mencionados en el Esquema 3-1. Para la interpretación de los resultados, se puso el foco en el análisis de los productos de hidroxilación primarios, ya que los mismos son los principales responsables de los perfiles autocatalíticos observados^[3,10].

El análisis de los datos de HPLC-MS permitió extraer importantes conclusiones acerca de las vías de transformación de los diferentes compuestos relacionados con su estructura molecular. En líneas generales, la diferencia más importante fue observada al comparar los perfiles cromatográficos asociados con los derivados nitrados y con los cromatogramas correspondientes a los derivados no nitrados. Para los derivados no nitrados, se observaron varios picos pequeños y pobremente resueltos para tiempos de retención menores a 5 minutos, con su correspondiente espectro de absorción mostrando bandas no definidas más allá de 250 nm. En contraste, para los derivados nitrados se observaron algunos picos importantes con tiempos de retención por encima de los 4 minutos y espectros de absorción típicos de los compuestos aromáticos. Para el 2,4dHBA, no se detectaron picos ni a $m/z = 169$ (correspondiente al producto de hidroxilación) o a $m/z = 125$ (producto de hidroxilación/descarboxilación), mientras que para el 2HBA se encontraron únicamente cantidades importantes de Catecol (producto de hidroxilación/descarboxilación) y trazas de productos de hidroxilación a $m/z = 153$ durante

el tiempo de reacción. Por otro lado, para los sustratos nitrados, se observaron señales significativas a $m/z = 154$ y $m/z = 198$, correspondientes a los productos de hidroxilación/descarboxilación y de hidroxilación esperados, respectivamente. Por lo tanto, los resultados de cromatografía líquida sugieren que la presencia del grupo nitro desfavorece las reacciones de hidroxilación que conducen a vías de apertura del anillo aromático. Este último hecho hace que los anillos con el grupo nitro experimenten reacciones redox y participen en el ciclo catalítico del hierro. A diferencia de los intermediarios nitrados, bajo las mismas condiciones, los intermediarios aromáticos formados a partir de derivados no nitrados del Ácido Benzoico fueron rápidamente transformados en productos con el anillo abierto.

3.3.3.3 Reducción del Fe(III) por productos intermediarios y ciclo del hierro.

En un primer conjunto de ensayos, se testeó la capacidad de varios derivados del Ácido Benzoico di y trihidroxilados (dHBAs, tHBAs) de reducir al Fe(III) haciendo reaccionar soluciones acuosas de Fe(III) con diferentes dHBAs y tHBAs a pH=3,0 en ausencia de H_2O_2 y en oscuridad. En la Tabla 3-3 se muestra el efecto de las estructuras de los compuestos testeados sobre las concentraciones de Fe(II) obtenidas luego de que transcurran 2 minutos de tiempo de reacción en presencia de diferentes reductores. Cabe destacar que, en estas condiciones, se alcanzan las concentraciones de equilibrio dentro del primer minuto de realizada la mezcla. En general, los tHBAs mostraron habilidades similares o superiores a los dHBAs estructuralmente relacionados. Es interesante remarcar que, independientemente de la posición de los grupos hidroxilos, todos los tHBAs fueron capaces de reducir al Fe(III) en alguna extensión.

En la Tabla 3-3, las columnas tipo-Cat, tipo-HQ y tipo-Res se refieren a la similitud estructural de cada uno de los compuestos analizados con el Catecol, la Hidroquinona y el Resorcinol, respectivamente.

Tabla 3-3. Capacidad de reducir al Fe(III)_{ac} de derivados del Ácido Benzoico di y tri hidroxilados, $[\text{Fe(III)}]_0 = [\text{HBA}]_0 = 0,8 \text{ mM}$, $\text{pH} = 3,0$ y 24°C .

Compuestos	tipo-Cat	tipo-HQ	tipo-Res	$[\text{Fe(II)}]/\text{mM}$
23dHBA	+	-	-	0.74
24dHBA	-	-	+	no
25dHBA	-	+	-	0.74
26dHBA	-	-	+	0.01
34dHBA	+	-	-	0.61
234tHBA	+	-	+	0.76
245tHBA	+	+	+	0.78
246tHBA	-	-	+	0.11

En contraste, solo los dihidroxi derivados del Ácido Benzoico estructuralmente relacionados con el Catecol o la Hidroquinona fueron capaces de producir Fe(II) , mientras que los compuestos relacionados con el resorcinol mostraron una reactividad despreciable hacia el Fe(III) . Por otro lado, las medidas realizadas por HPLC-DAD no mostraron evidencia de compuestos aromáticos después de la reacción entre el Fe(III) y los tBHAs, pero para los dihidroxi derivados del Ácido Benzoico sugieren la formación de productos aromáticos. Estos resultados indican que, a diferencia de lo reportado para los dHBAs^[39, 40], la oxidación de los tBHAs procede principalmente a través de reacciones que involucran la apertura de anillo.

3.3.3.4 Producción de Fe(II) por diversos agentes reductores

Debido a que, entre los intermediarios primarios de hidroxilación de los sustratos estudiados, se espera encontrar especies estructuralmente relacionadas tanto con el Catecol como con la Hidroquinona, se hicieron ensayos en sistemas conteniendo Fe(III) y los siguientes compuestos: el Catecol (CAT), la Hidroquinona (HQ) y el 4-Nitrocatecol

(4NC). El objetivo de estos ensayos fue evaluar la velocidad de reducción del Fe(III)_{ac} , teniendo en cuenta que cuanto más eficiente sea uno de los compuestos mencionados en reducir al Fe(III) , mayor será la velocidad de reducción del intermediario estructuralmente relacionado durante la degradación de los HBAs.

En la Figura 3-12 se comparan los perfiles cinéticos de formación del Fe(II) en presencia de iguales concentraciones de los 3 aditivos. Se observaron perfiles sustancialmente diferentes y las velocidades de producción de Fe(II) siguieron la siguiente tendencia: $\text{HQ} > \text{CAT} > 4\text{NC}$.

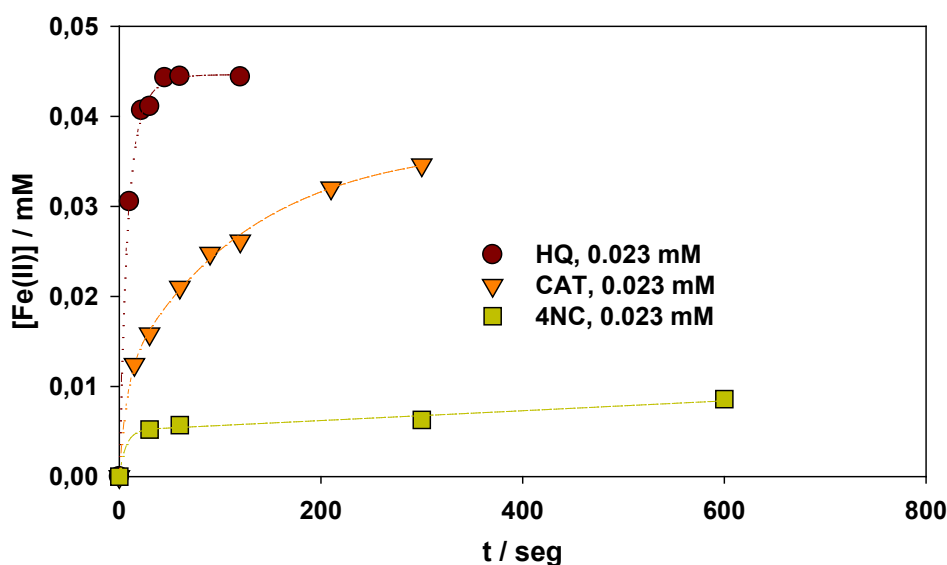


Figura 3-12. Producción de Fe(II) en presencia de diferentes hidroxi derivados del Ácido Benzoico en oscuridad. $[\text{Fe(III)}_{ac}]_0 = 4.4 \times 10^{-4} \text{M}$, $[\text{Agente Reductor}]_0 = 0.2 \times 10^{-4} \text{M}$, pH 3,0 y 24°C . Agentes reductores: HQ, CAT, 4NC.

Este resultado pone de manifiesto que, de los tres compuestos empleados, la Hidroquinona es el mejor reductor del Fe(III) puesto que generó la mayor cantidad de Fe(II) al poner cada uno de los reactivos en contacto con la misma concentración de Fe(III) . Teniendo en cuenta esta tendencia, se realizó un tercer conjunto de ensayos para confirmar el efecto de la adición inicial de HQ, CAT o 4NC en los perfiles de degradación autocatalíticos del 2H5NBA en sistemas tipo-Fenton (Figura 3-13).

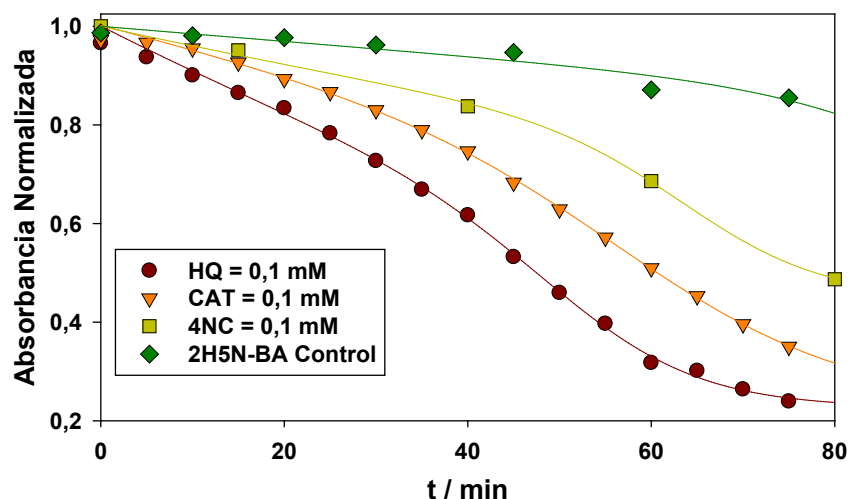


Figura 3-13. Perfiles de absorbancia normalizados registrados a 315 nm durante la degradación autocatalítica de 2H5NBA en presencia de diferentes agentes reductores del Fe(III). $[2H5NBA]_0 = 1$ mM, $[Fe(III)]_0 = 0.1$ mM, $[H_2O_2]_0 = 5.2$ mM.

Los resultados muestran una tendencia consistente con la observada en soluciones sin H_2O_2 (Figura 3-12), confirmando que la Hidroquinona es más eficiente que el Catecol para reciclar el catalizador. Al comparar los perfiles cinéticos se puede ver claramente cómo el agregado de un agente reductor del Fe(III) incrementa la velocidad de degradación. Más aún, los perfiles sugieren que tanto la naturaleza como la concentración de los intermediarios de reacción pueden jugar un rol crítico en la eficiencia de la degradación de los derivados del Ácido Benzoico.

3.3.5. Factores que influyen los perfiles cinéticos de derivados del Ácido Benzoico en sistemas tipo-Fenton

En las secciones precedentes, se presentaron los resultados de los estudios que conciernen a varios factores clave que podrían afectar la reducción de especies de Fe(III), que es el paso limitante de la velocidad del mecanismo de Fenton para la oxidación de contaminantes orgánicos. Teniendo en cuenta que la interacción de esos factores bajo las

condiciones de los procesos tipo-Fenton y foto-Fenton puede ser muy compleja, se realizaron ensayos cinéticos adicionales (Figura 3-14) en los que se determinaron los tiempos de reacción requeridos para alcanzar un consumo del 10 % (t_{10}) para los diferentes derivados del Ácido Benzoico.

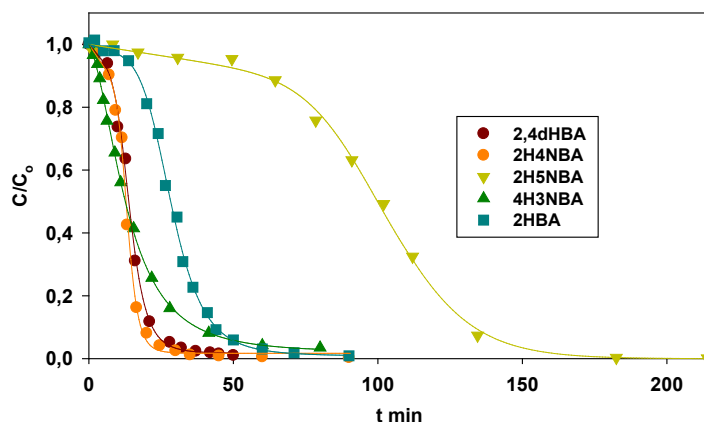


Figura 3-14. Perfiles cinéticos de diferentes derivados del Ácido Benzoico en sistemas tipo-Fenton. $[HBAs]_0 = 1 \text{ mM}$, $[Fe(III)]_0 = 0.1 \text{ mM}$, $[H_2O_2]_0 = 5.2 \text{ mM}$.

Con el objeto de analizar las diferencias cinéticas observadas en la Figura 3-14, se intentó correlacionar t_{10} con los factores que pueden jugar un rol importante sobre el control de la velocidad de oxidación global. En la Tabla 3-4 se volcaron los diferentes parámetros. Los valores Y_{HQL} e Y_{CATL} se definen como los rendimientos teóricos para la formación de compuestos del tipo Hidroquinona o Catecol, respectivamente, después del ataque primario del radical OH^\bullet . El parámetro Reducibilidad Relativa (RR) se define como la relación entre las concentraciones de $Fe(II)$ tanto en presencia como en ausencia de los HBAs de la Figura 3-11, y k_{HO^\bullet} corresponde a la constante de velocidad efectiva para la reacción de cada compuesto con el radical hidroxilo en las condiciones experimentales testeadas.

Tabla 3-4. Tiempo requerido para alcanzar grados de conversión de 10 % (t_{10}) en sistemas tipo-Fenton para los HBAs estudiados y datos relevantes de su comportamiento cinético. ($[HBAs]_0 = 1$ mM, $[Fe(III)]_0 = 0.1$ mM, $[H_2O_2]_0 = 5.2$ mM).

Compuesto (C)	t_{10} (min)	Fracción $Fe(III)_{aq}$ (F_{aq})	Reducibilidad Relativa (RR)	Intermediarios primarios esperados ^{a,d}	Reductor tipo HQ (Y_{HQL})	Reductor tipo CAT (Y_{CATL})	$k_{HO^\bullet}^d$ ($M^{-1}s^{-1}$) $\times 10^{10}$
2H5N-BA	58	0.25 %	2.5 %	3H-C ^b , 4NC ^c	0.00%	100%	2.6
2H-BA	17	1.61 %	6.0 %	5H-C ^b , 3H-C ^b , CAT ^b	33.3%	66.6%	2.2
2,4dH-BA	7.0	1.32 %	8.5 %	5H-C ^b , 3H-C ^b , THB ^c	66.6%	100%	2.2
2H4N-BA	6.5	0.16 %	3.5 %	5H-C ^b , 3H-C ^b , 4NC ^c	33.3%	66.6%	3.1
4H3N-BA	3.3	100 %	90 %	5H-C ^b , NHQ ^c	50.0%	50.0%	1.8

^anH-C: Derivado hidroxilado, pariente del compuesto Catecol con el sustituyente OH en la posición n, 4NC: 4-Nitrocatecol, NHQ: Nitrohidroquinona, THB: 1,2,4, trihidroxibenceno

^bEl principal pico con su correspondiente m/z fue detectado por HPLC-MS.

^cIdentificación por m/z y UV/vis.

^dLos datos de las columnas correspondientes a los intermediarios esperados y las constantes de velocidad de reacción del radical hidroxilo, fueron obtenidos previamente a la realización de esta tesis.

Del análisis de la Tabla 3-4 se pueden obtener las siguientes conclusiones generales.

(a) Reactividad hacia los radicales HO^\bullet

Uno de los factores no discutidos hasta ahora es la eficiencia de la reacción de los diferentes derivados del Ácido Benzoico con el radical HO^\bullet . Las constantes de velocidad efectivas para esta reacción (k_{HO^\bullet}) han sido calculadas, a partir de constantes de velocidad conocidas (^[10]), como el promedio pesado del producto de los valores para los HBAs complejados y no complejados. Los valores listados en la Tabla 3-4 muestran un rango muy pequeño de variación, siendo el valor más alto correspondiente al 2H4NBA ($3,1 \times 10^{10} M^{-1}s^{-1}$) y el más pequeño correspondiente al 4H3NBA ($1,8 \times 10^{10} M^{-1}s^{-1}$).

(b) La fracción de $\text{Fe(III)}_{\text{ac}}$

La complejación de Fe(III) a través de ligandos orgánicos disminuye sustancialmente la producción de Fe(II) (Sección 3.3.3.). Por lo tanto, la fracción de Fe(III) no complejada por un ligando HBA (F_{ac}) puede afectar directamente la velocidad de oxidación. Dicha fracción es de 100% para el 4H3NBA, el único derivado del Ácido Benzoico que permanece como ligando libre en soluciones acuosas conteniendo Fe(III) . En contraste, F_{ac} es muy pequeño (entre 0,25 % y 1,61 %) para los otros HBAs los cuales forman complejos férricos estables con estequiometrías 1:1, 1:2 y 1:3 (Sección 3.3.1.).

(c) Reducibilidad relativa

Las reactividades de los complejos férricos hacia caminos reductivos pueden afectar significativamente la producción de Fe(II) . La reducibilidad relativa del Fe(III) por Hidroquinona (RR) ha sido utilizada en la Tabla 3-4 para cuantificar el efecto de la presencia de los HBAs en la producción de Fe(II) . Como era de esperarse, el valor más alto de RR (90%) fue observado en presencia de 4H3NBA. Por otra parte, entre los sustratos complejantes del Fe(III) , RR fue mayor en presencia de derivados no nitrados (6,0-8,5 %) que en presencia de derivados nitrados (2,5-3,5 %).

(d) Intermediarios de reacción

Considerando el rol de los intermediarios formados *in situ* como potenciales agentes reductores del Fe(III) , los principales productos hidroxilados detectados por HPLC-MS fueron listados en la Tabla 3-4 para cada HBA. Debido a que los intermediarios con una estructura similar al Resorcinol no reducen al Fe(III) y a que las moléculas con una estructura similar a la Hidroquinona son más eficientes que las moléculas similares al Catecol para reciclar al catalizador, los rendimientos primarios esperados para la formación de compuestos tipo Hidroquinona (Y_{HQ}) y tipo Catecol (Y_{CAT}) según las vías propuestas en el Esquema 3-1 también se muestran en la Tabla 3-4. Cabe destacar que el único derivado del Ácido Benzoico que no puede dar lugar a la formación de un intermediario primario con estructura de tipo HQ ($Y_{\text{HQ}} = 0$) es el 2H5NBA.

La inspección de la Tabla 3-4 muestra que los valores de t_{10} (min) varían considerablemente entre los compuestos estudiados observándose el siguiente orden: 4H3NBA (3,3) < 2H4NBA (6,5) \approx 2,4dHBA (7,0) < 2HBA (17) « 2H5NBA (58).

De esta última tendencia se pueden destacar los siguientes puntos:

i) Considerando las grandes diferencias en t_{10} (entre 3,3 y 58 minutos) y el acotado rango de los valores de $k_{HO\cdot}$ (entre 1,8 y $3,1 \times 10^{10} \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$), la eficiencia de la reacción de los HBAs con el radical hidroxilo no juega un papel importante en el control de las velocidades de oxidación.

ii) De los valores de los dos parámetros relacionados a la complejación del Fe(III) (F_{ac} y RR), se esperaría que el sustrato no complejante (4H3NBA, $F_{ac} = 100\%$ y $RR=90\%$) reaccione considerablemente más rápido que todos los demás sustratos, y que los dos complejos de Fe(III) con derivados nitrados (2H5NBA y 2H4NBA, $F_{ac} < 0,5\%$, $RR < 4\%$) sean los más lentos en sufrir la oxidación. Sin embargo, esto no es lo que se observó experimentalmente (Tabla 3-4). Como se esperaba, el menor valor de t_{10} fue obtenido para el 4H3NBA y el mayor fue para el 2H5NBA. No obstante, el 2H4NBA reacciona de manera similar a 2,4dHBA y alrededor de nueve veces más rápido que el 2H5NBA. Más aún, mientras que el 2,4dHBA y 2HBA muestran F_{ac} y RR similares, el 2HBA se consume 2,5 veces más lento que el 2,4dHBA.

iii) Otro parámetro que tiene una fuerte influencia en las tendencias cinéticas es la capacidad reductora de los intermediarios, que depende tanto de la estructura de la molécula como de su estabilidad en el medio de reacción (Figura 3-12).

En cuanto a la estructura, el rendimiento esperado para intermediarios similares a la Hidroquinona (Y_{HQ}) parecería jugar un rol decisivo, mientras que la formación de intermediarios relacionados con el Catecol (Y_{CAT}) tiene un efecto menor. En efecto, el 2,4dHBA y el 2HBA deberían comportarse de manera similar de acuerdo a sus valores de F_{ac} y RR (Tabla 3-4). Sin embargo, el hecho de que el Y_{HQ} para el 2,4dHBA (66%) sea mayor que el Y_{HQ} para el 2HBA (33,3%), hace que el t_{10} sea considerablemente menor para el

primero (7 minutos) que para el segundo (17 minutos), a pesar de que el 2HBA posee un mayor Y_{CAT} (66%) que el 2,4dHBA (33,3%). Es interesante notar que el 2H5NBA es el único HBA que no forma intermediarios “hidroquinónicos” ($Y_{HQ}=0$) y es oxidado a una velocidad considerablemente menor ($t_{10} = 58$ minutos) con respecto a cualquiera de los otros compuestos (a pesar de que su $Y_{CAT} = 100\%$).

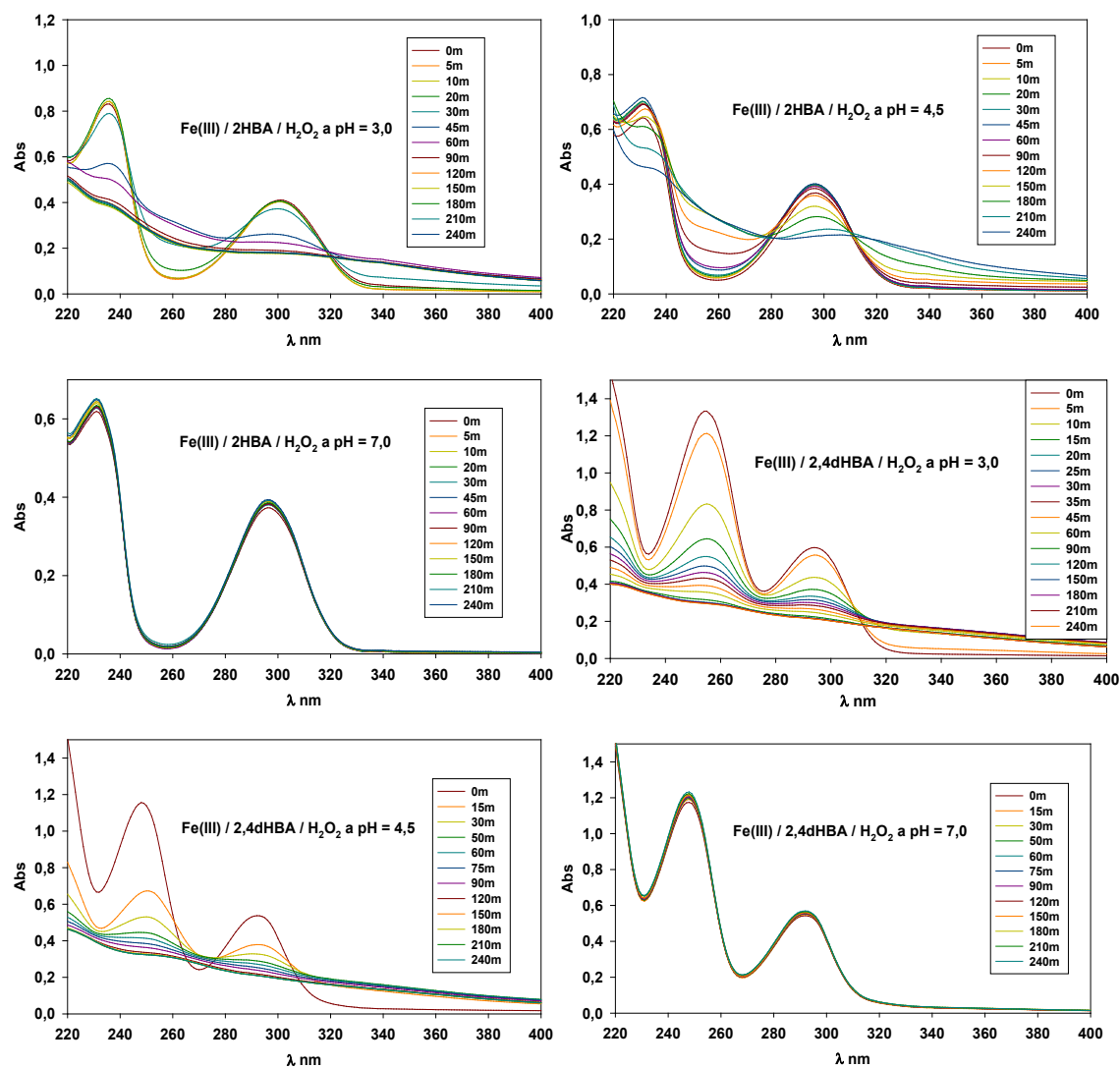
Por último, la estabilidad de los intermediarios reductores del Fe(III) debe ser también considerada. Por ejemplo, Y_{HQ} para el 2H4NBA (33%) es menor que para el compuesto no nitrado 2,4dHBA (66%), entonces en principio no se esperaría que ambos compuestos muestren un valor similar de t_{10} (6,5 y 7 minutos). Sin embargo, aunque los derivados trihidroxilados del benceno que se espera encontrar luego del primer ataque del radical HO^\bullet sobre el 2,4dHBA (Esquema 3-1) son eficientes para la reducción del Fe(III) (Sección 3.3.3.3.), las reacciones de apertura de anillo y la descomposición pueden prevalecer para este compuesto (tal como se discutió en la Sección 3.3.3.2.). El hecho de que los compuestos trihidroxilados sufran reacciones de apertura de anillo, hace que solo puedan actuar como reductores del Fe(III) una única vez. En cambio, los compuestos dihidroxilados, a pesar de tener un menor Y_{HQ} , no se descomponen tan rápidamente por lo que pueden participar varias veces del ciclo catalítico del Fe(III) en concordancia con los valores de t_{10} observados.

3.3.6. Cinéticas de los ensayos tipo-Fenton y Foto-Fenton

Teniendo en cuenta los resultados obtenidos para los sistemas conteniendo Fe(III) y los diferentes derivados del Ácido Benzoico a $pH = 3,0$ y que el Fe(III) forma complejos estables con diferentes ligandos en un amplio rango de pH , se procedió a realizar ensayos cinéticos en presencia de peróxido de hidrógeno a distintos pH s iniciales. En una primera etapa, se realizaron ensayos tipo-Fenton en ausencia de irradiación a pH s 3,0, 4,5 y 7,0 en presencia de los hidroxiderivados del Ácido Benzoico que demostraron ser capaces de complejar al Fe(III) entre pH s 1,5 y 7,5 (2HBA, 2,4dHBA, 2H4NBA, 2H5NBA) (Sección

3.3.2.). Las concentraciones de Fe(III), sustrato y H_2O_2 fueron 0,15 mM, 1mM y 5 mM respectivamente. En ningún caso hubo indicios de precipitación en las escalas de tiempo analizadas.

En la Figura 3-15, se muestran los espectros resueltos en el tiempo para las diferentes cinéticas realizadas.



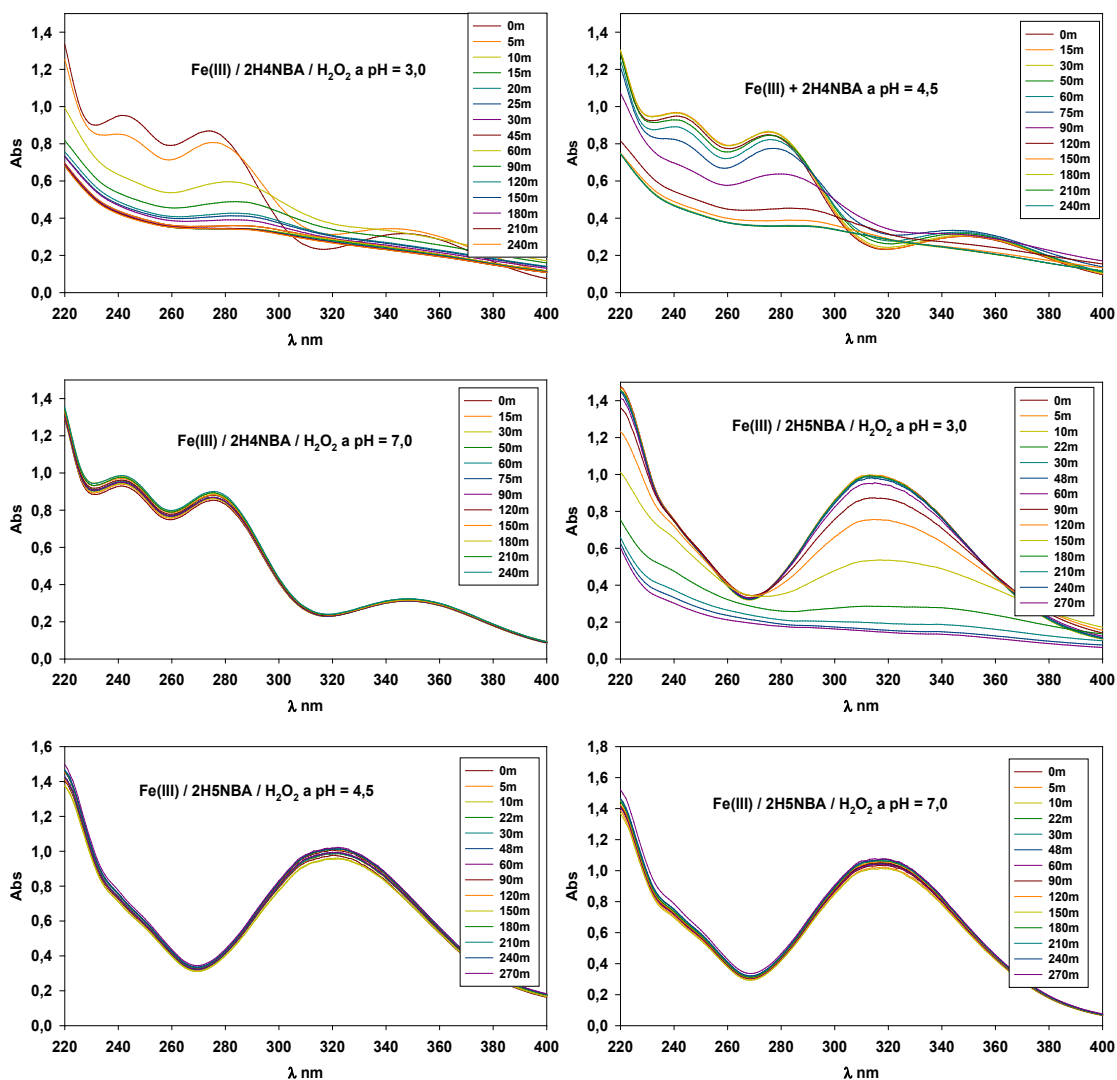


Figura 3-15. Perfiles de absorbancia en función de la longitud de onda para sistemas conteniendo Fe(III) /Ligando/ H_2O_2 a pHs = 3,0, 4,5 y 7,0. Ligandos empleados: 2HBA, 2,4dHBAs, 2H4NBA y 2H5NBA

Una vez obtenidos los perfiles de la Figura 3-15, se graficaron los perfiles de Absorbancia en función del tiempo para la longitud de onda correspondiente a los máximos de absorción de las bandas de menor energía para cada uno de los sistemas estudiados tal como se muestra en la Figura 3-16.

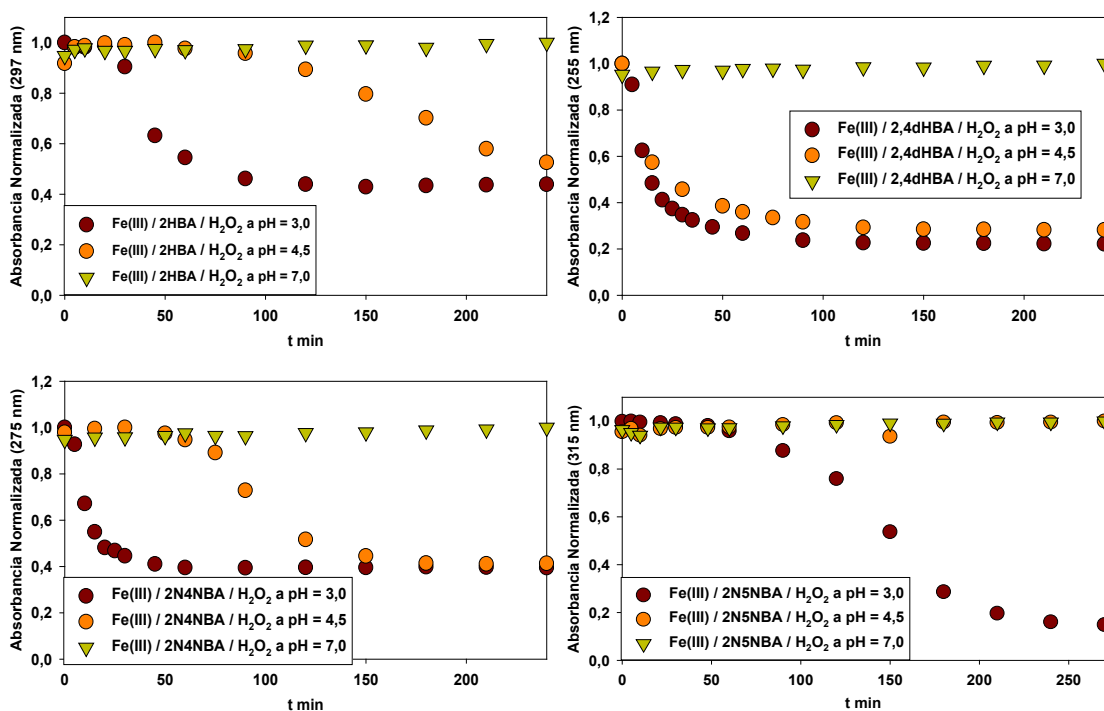
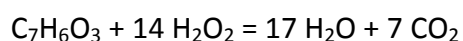


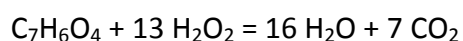
Figura 3-16. Perfiles de Absorbancia en función del tiempo para sistemas conteniendo Fe(III)/Ligando/ H_2O_2 a pHs = 3,0, 4,5 y 7,0. Ligandos empleados: 2HBA, 2,4dHBAs, 2N4NBA y 2N5NBA.

Los ensayos cinéticos evidenciaron que al incrementar el pH la velocidad de degradación disminuye drásticamente. Esto se debe a que en todos los casos, al aumentar el pH, se incrementa la fracción de Fe(III) coordinada con los ligandos haciendo inaccesible la formación del complejo $[Fe(III)(OOH)]^{2+}$ entre el Fe(III) y H_2O_2 . Además, el potencial redox de los complejos de Fe(III) con los hidroxiderivados es menor que el de los acuo-complejos de Fe(III). A pH=7,0 los 6 sitios de coordinación del Fe(III) se encuentran coordinados con los ligandos ($Fe(III):L_3$) y por este motivo se observa que al cabo de 300 minutos la degradación todos los ligandos fue prácticamente despreciable (Figura 3-16). Por otro lado, algunos de los perfiles cinéticos mostraron autocatálisis debido a la acumulación de intermediarios reductivos, con tiempos medios de degradación (Tabla 3-5) muy diferentes para cada complejo debido a las razones previamente descriptas.

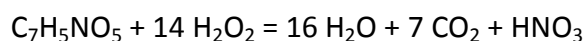
En una segunda etapa se realizaron ensayos en presencia de irradiación a pH = 7,0 para cada uno de los sistemas Fe(III)/Ligando en las mismas condiciones que las empleadas en los ensayos en oscuridad (Figura 3-17). Adicionalmente en los ensayos con luz se analizó el efecto de la concentración de H₂O₂ a pH = 7,0 en una relación [H₂O₂]/[L] desde 5 a 15, siendo esta última relación cercana a la cantidad teórica de H₂O₂ necesaria para la mineralización total del ligando según las Ecuaciones 3.17, 3.18, 3.19 y 3.20.



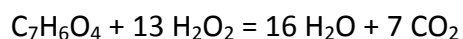
Ecuación 3.17 (2H-BA)



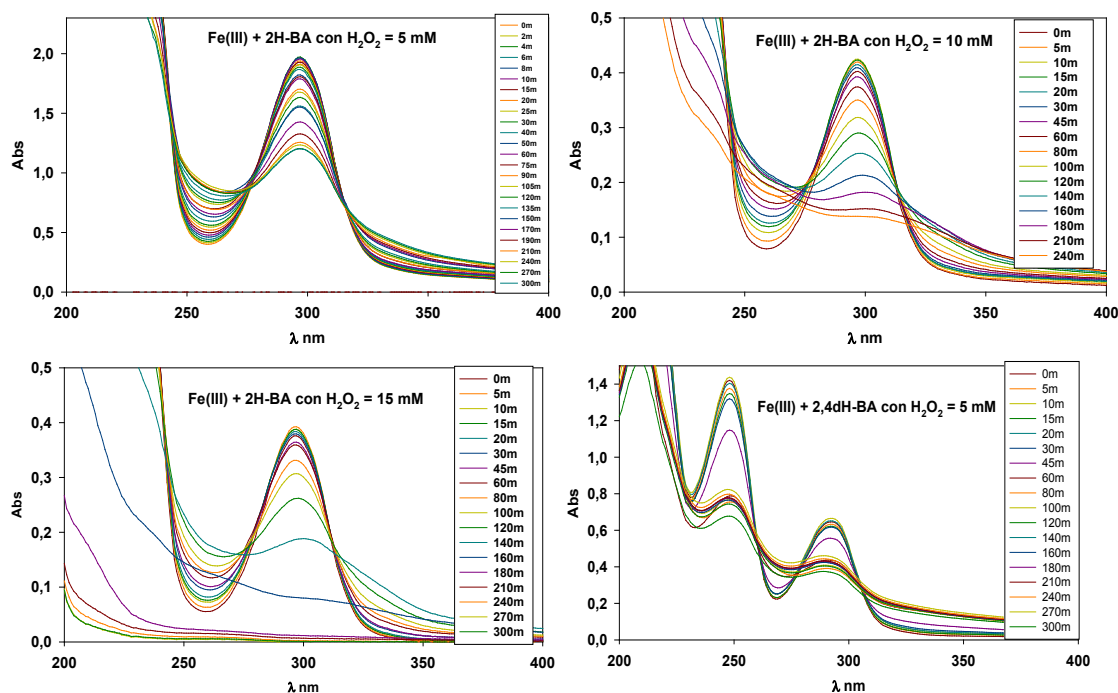
Ecuación 3.18 (2,4dH-BA)



Ecuación 3.19 (2H4N-BA)



Ecuación 3.20 (2H5N-BA)



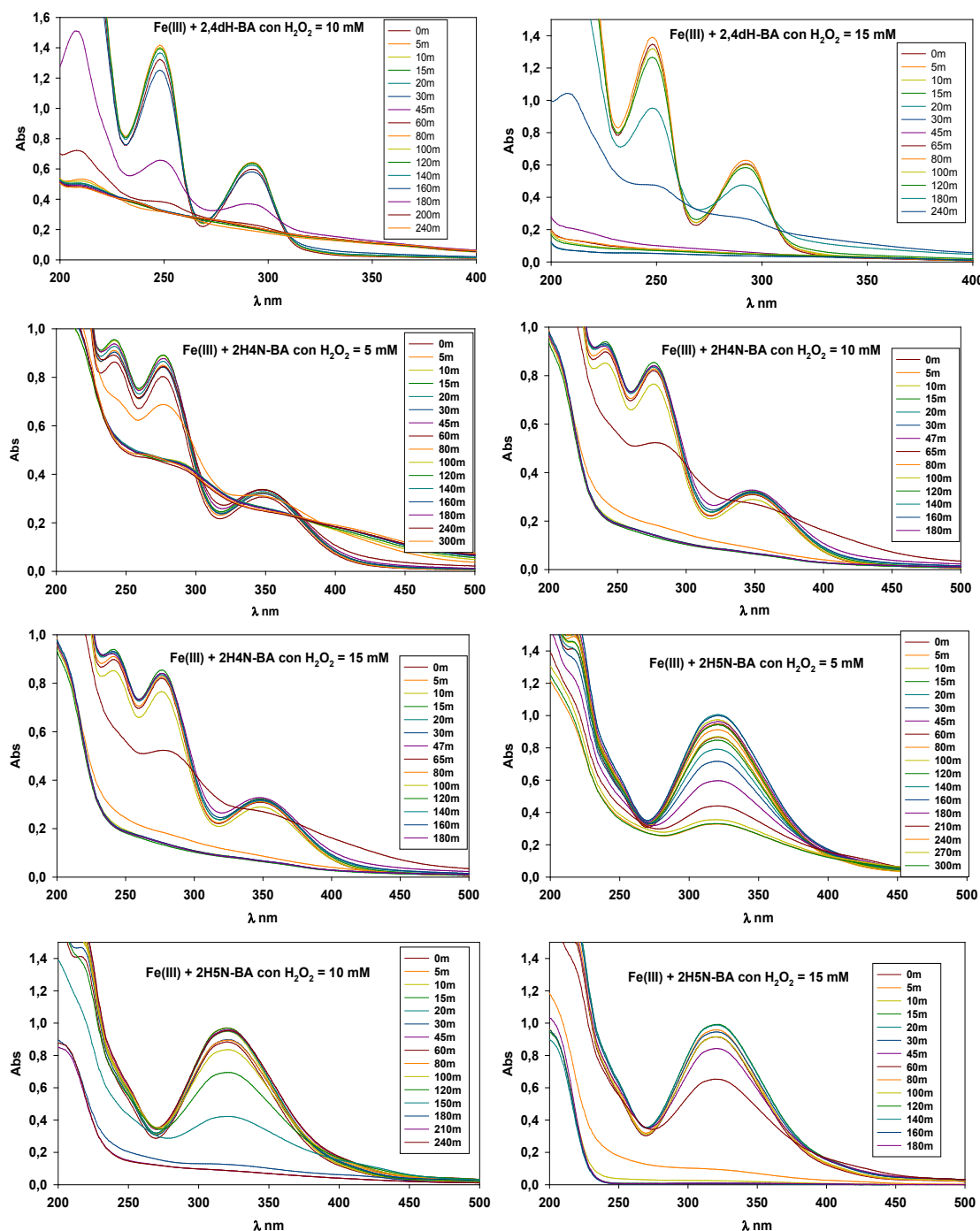


Figura 3-17. Perfiles de absorbancia en función de la longitud de onda para sistemas conteniendo Fe(III)/Ligando a pH = 7,0 con irradiación UV-vis para concentraciones de H_2O_2 = 5, 10 y 15 mM. Ligandos empleados: 2HBA, 2,4dHBAs, 2H4NBA y 2H5NBA.

Del mismo modo que para los ensayos tipo-Fenton, para los ensayos foto-Fenton, una vez obtenidos los perfiles de la Figura 3-17, se graficaron los perfiles de Absorbancia en función del tiempo para la longitud de onda correspondiente a los máximos de las bandas de absorción de menor energía correspondientes a cada uno de los sistemas estudiados tal como se muestra en la Figura 3-18.

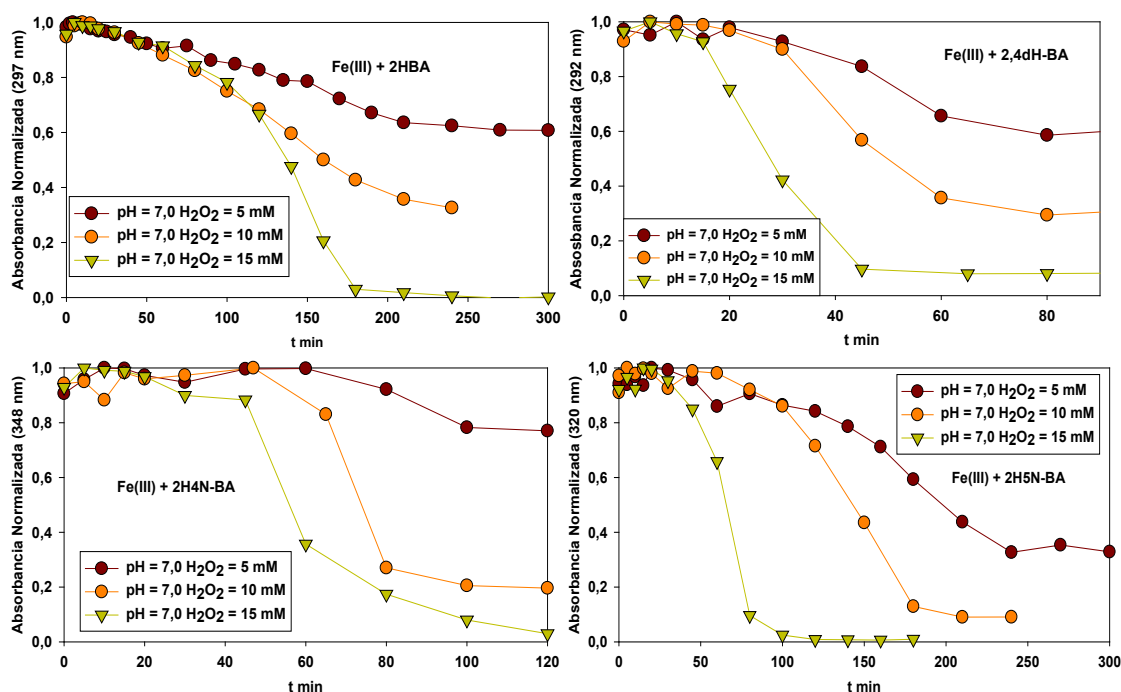


Figura 3-18. Perfiles de Absorbancia en función del tiempo para sistemas conteniendo Fe(III)/Ligando a pH = 7,0 con irradiación UV-vis para concentraciones de $[H_2O_2] = 5, 10 \text{ y } 15 \text{ mM}$. Ligandos empleados: 2HBA, 2,4dHBAs, 2H4NBA y 2H5NBA.

En la Tabla 3-5 se resumen las condiciones de reacción empleadas así como los tiempos medios de degradación para los diferentes sistemas tipo-Fenton y foto Fenton discutidos a lo largo de la Sección 3.3.6. También se incluyen las condiciones y los resultados de los ensayos en los que se varió la concentración de H_2O_2 .

Tabla 3-5. Tiempos medios de tratamiento para los diferentes sistemas analizados.

Complejo	pH inicial	Irradiación	[H ₂ O ₂]/mM	t _{50%} degradación/min
Fe(III) + 2HBA	3.0	No	5.0	40
Fe(III) + 2HBA	4.5	No	5.0	165
Fe(III) + 2HBA	7.0	No	5.0	>> 300
Fe(III) + 2HBA	7.0	Si	5.0	130
Fe(III) + 2HBA	7.0	Si	10.0	115
Fe(III) + 2HBA	7.0	Si	15.0	39
Fe(III) + 2,4dHBA	3.0	No	5.0	10
Fe(III) + 2,4dHBA	4.5	No	5.0	11
Fe(III) + 2,4dHBA	7.0	No	5.0	>> 300
Fe(III) + 2,4dHBA	7.0	Si	5.0	47
Fe(III) + 2,4dHBA	7.0	Si	10.0	41
Fe(III) + 2,4dHBA	7.0	Si	15.0	27
Fe(III) + 2H4NBA	3.0	No	5.0	7
Fe(III) + 2H4NBA	4.5	No	5.0	93
Fe(III) + 2H4NBA	7.0	No	5.0	>> 300
Fe(III) + 2H4NBA	7.0	Si	5.0	88
Fe(III) + 2H4NBA	7.0	Si	10.0	72
Fe(III) + 2H4NBA	7.0	Si	15.0	57
Fe(III) + 2H5NBA	3.0	No	5.0	162
Fe(III) + 2H5NBA	4.5	No	5.0	>> 300
Fe(III) + 2H5NBA	7.0	No	5.0	>> 300
Fe(III) + 2H5NBA	7.0	Si	5.0	168
Fe(III) + 2H5NBA	7.0	Si	10.0	140
Fe(III) + 2H5NBA	7.0	Si	15.0	67

Los ensayos en presencia de irradiación mostraron aumentos sensibles en las velocidades de descomposición de los sustratos a pH = 7,0 con respecto a los observados en ausencia de irradiación. Tal como se discutió en la sección 3.3.1, este comportamiento es debido a la contribución de una vía fotoquímica para la reducción de Fe(III) a Fe(II) (Figura 3-17). Los tiempos medios de degradación en estas condiciones son similares a los observados en los experimentos térmicos realizados a pH=4,5. El empleo de esta técnica a un pH moderado de aproximadamente 5,0 podría ser una iniciativa interesante, ya que se obtuvieron tiempos de degradación aceptables sin la necesidad de acidificar el medio de reacción a un pH cercano a 3,0. Si se analizan los t_{50%} de degradación de los HBAs para

diferentes condiciones experimentales, se observa que la tendencia general es siempre la misma: 2,4dHBA < 2HBA < 2H4NBA < 2H5NBA. Esta tendencia no se ve alterada al cambiar el pH ni por la presencia de irradiación. Además, dentro del grupo de ensayos realizados en sistemas foto-Fenton a pH 7, la secuencia tampoco es afectada por diferentes concentraciones de peróxido de hidrógeno. Por otro lado, los valores de la Tabla 3-5 muestran que al aumentar la concentración de H_2O_2 los tiempos medios disminuyen para todos los ligandos. Para una relación $[\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{L}] = 15$ se observó un grado de conversión por encima del 90% en todos los casos para las bandas asociadas a los complejos.

3.3.7. Ensayos foto-Fenton a pH =7 para el sistema Fe(III)/Ligando/Contaminante

Los estudios realizados en las secciones precedentes fueron muy importantes porque permitieron evaluar las escalas de tiempo asociadas al tratamiento de compuestos aromáticos en estos sistemas para distintas condiciones experimentales. En base a estos resultados, se decidió probar a los HBAs como aditivos del sistema Fenton con el objetivo de verificar su potencial uso para el tratamiento de aguas contaminadas en presencia de irradiación. Un buen aditivo para este sistema debe ser capaz de complejar al Fe(III) en el rango de pH entre 3,0 y 7,0, pero a su vez el complejo formado no debe desactivar al catión metálico e impedir que participe en su ciclo catalítico. Por otra parte, un aditivo ideal debería degradarse en una escala de tiempo mayor que la del contaminante a tratar.

Para evaluar el desempeño de los HBAs como aditivos para procesos foto-Fenton modificados se decidió emplear como contaminante modelo al Negro de Amido, debido a que no forma complejos con el Fe(III) y a que tiene un máximo de absorción en una zona en la que ni los aditivos ni sus complejos férricos absorben radiación.

Antes de realizar los ensayos cinéticos, se hizo una titulación ácido-base entre los pHs 3,0 y 7,0 para un sistema conteniendo Fe(III) y AB, con el objetivo de comprobar si ocurre la formación de un complejo entre ambas especies. El rango de pH mencionado

anteriormente fue seleccionado debido a que a lo largo de las cinéticas de degradación, el pH del medio generalmente disminuye desde su valor inicial hasta un valor de pH cercano a 3,0 como consecuencia de la formación de ácidos como productos del tratamiento. Se tomaron muestras a distintos pHs y se registraron sus espectros UV-vis tal como se muestra en la Figura 3-19.

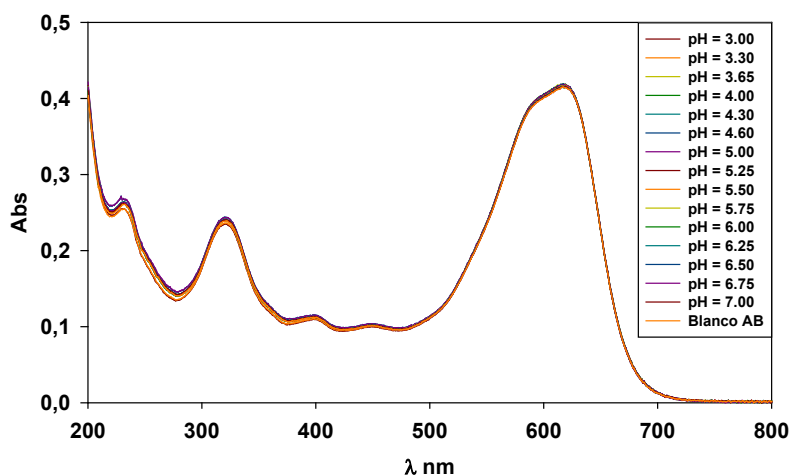


Figura 3-19. Titulación de una solución acuosa conteniendo $\text{Fe(III)} = 0,15 \text{ mM}$ y $\text{AB} = 0,25 \text{ mM}$ entre $\text{pHs} = 3,0$ y $7,0$.

Como se puede observar en la Figura 3-19, no se aprecian cambios de absorbancia en todo el rango de pH analizado y los espectros de absorción UV-vis coinciden con el ensayo blanco realizado para el AB (el Fe(III) prácticamente no absorbe en la región visible del espectro). Por lo tanto, en las condiciones estudiadas, no se observa la formación de un complejo entre el Fe(III) y el AB. Este resultado sumado al hecho de que el Negro de Amido posee una banda de absorción muy intensa alrededor de 620 nm, zona en la que los sistemas $\text{Fe(III)}/\text{HBAs}$ no presentan absorción, hace que resulte muy sencillo monitorear con medidas espectrofotométricas lo que ocurre con el Negro de Amido a lo largo de las cinéticas.

A continuación se discuten los resultados de los ensayos de degradación de Negro de Amido, realizados en sistemas foto-Fenton modificados con HBAs para mantener el hierro

en solución a pH = 7,0. Los espectros UV-vis que se muestran en la Figura 3-20 fueron obtenidos empleando las siguientes condiciones experimentales: Fe(III) = 0,15 mM, Ligando = 1 mM, AB = 0,25 mM, H₂O₂ = 15 mM.

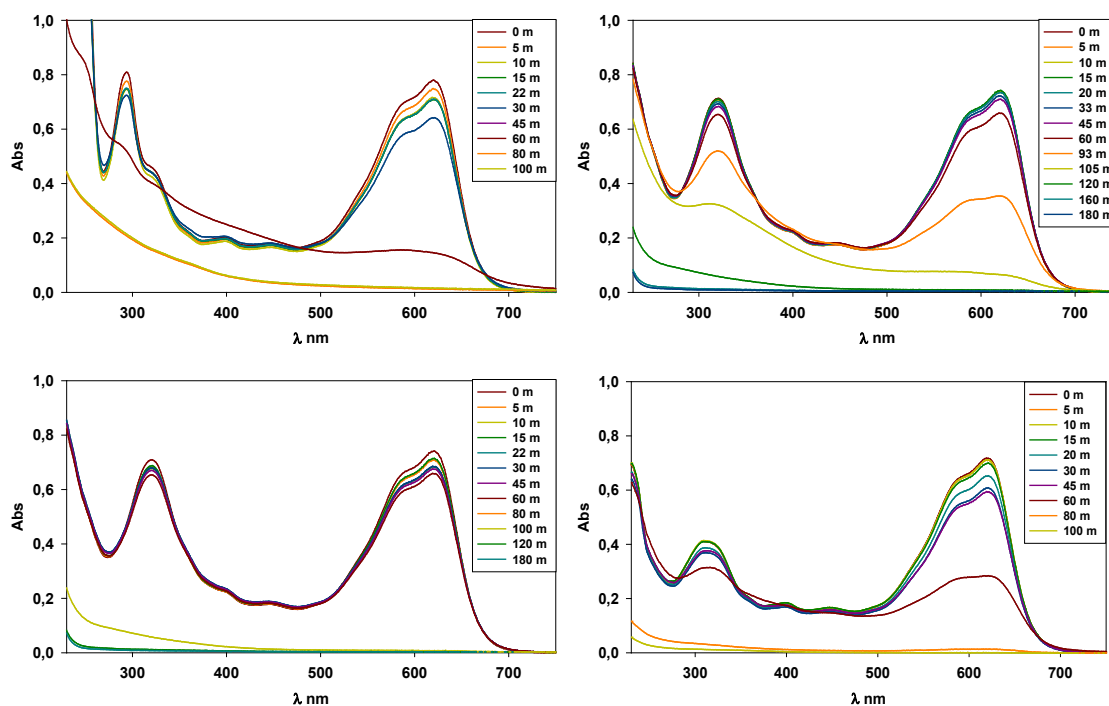


Figura 3-20. Espectros de absorción UV-vis en función del tiempo para sistemas foto-Fenton en presencia de Negro de Amido y diferentes ligandos derivados del Ácido Benzoico.

Los perfiles cinéticos, obtenidos a partir de la representación de la absorbancia normalizada a 620 nm (correspondiente al máximo de absorción del Negro de Amido) en función del tiempo, se muestran en la Figura 3-21 para los cuatro sistemas.

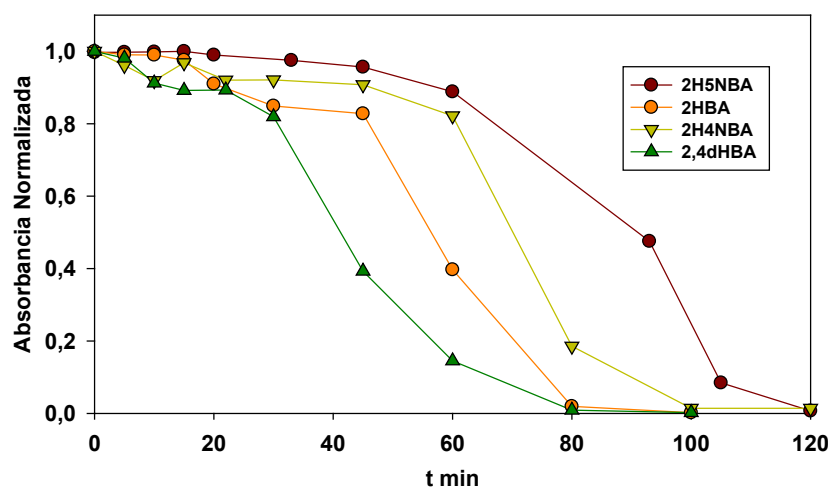


Figura 3-21. Absorbancia normalizada a 620 nm (correspondiente al máximo de absorción del Negro de Amido) en función del tiempo para sistemas foto-Fenton en presencia de diferentes ligandos derivados del Ácido Benzoico.

Los resultados muestran que la degradación del Negro de Amido fue completa en todos los casos. Como se puede observar a partir del análisis de los tiempos medios de degradación listados en la Tabla 3-6, el sistema siguió la misma tendencia que la observada para los experimentos realizados en las mismas condiciones pero en ausencia de Negro de Amido, en excelente concordancia con lo expuesto a lo largo del presente capítulo.

Tabla 3-6. Tiempos medios de degradación de AB en presencia de complejantes del Fe(III) derivados del Ácido Benzoico.

Complejo	pH inicial	Irradiación	[H ₂ O ₂]/mM	t _{50%} degradación/min
Fe(III) + 2HBA + AB	7.0	Si	15.0	59
Fe(III) + 2,4dHBA + AB	7.0	Si	15.0	39
Fe(III) + 2H4NBA + AB	7.0	Si	15.0	71
Fe(III) + 2H5NBA + AB	7.0	Si	15.0	89

Sin embargo, a pesar de haberse observado la conversión completa del Negro de Amido, es necesario notar que los tiempos de degradación son bastante más elevados que los observados en los ensayos en ausencia de AB. Estas diferencias pueden deberse a dos causas: i) por un lado el Negro de Amido actúa como filtro interno a la radiación proveniente de la lámpara lo que influye negativamente en las cinéticas debido a que la vía fotoquímica de reducción del Fe(III) se ve parcialmente inhibida; ii) por otro lado, la mayor carga orgánica de las soluciones tratadas en la presente sección naturalmente conlleva a un incremento de los tiempos de tratamiento.

Como se acaba de discutir, los tiempos de degradación son muy elevados como para que el proceso resulte competitivo desde un punto de vista tecnológico, ya que el sistema entra en su fase autocatalítica alrededor de una hora después de iniciado el tratamiento excepto para el 2,4dHBA. Además, las escalas de tiempo asociadas al consumo de peróxido de hidrógeno en los sistemas foto-Fenton Fe(III)/Cit y Fe(III)/Oxa son entre uno y dos órdenes de magnitud menores que las escalas de tiempo asociadas a la degradación de la materia orgánica en los sistemas Fe(III)/HBAs.

3.4. Conclusiones

Se estudiaron diferentes sistemas conteniendo Fe(III) y ligandos derivados del Ácido Benzoico. Los estudios realizados permitieron determinar, en cada caso, los espectros de los complejos formados y sus funciones de distribución. Por otro lado, a partir de simulaciones numéricas realizadas con un software comercial, se pudieron estimar los valores de las constantes de formación correspondientes.

La reducción del Fe(III) es un paso crítico que controla la actividad del catalizador y, por lo tanto, la eficiencia en la degradación de contaminantes orgánicos mediante las técnicas tipo-Fenton y foto-Fenton. En el presente trabajo se ha hecho foco en la elucidación de los principales factores que influyen positiva o negativamente en la reducción del Fe(III) para

una serie de compuestos derivados del Ácido Benzoico (HBAs). Los estudios realizados permitieron extraer las siguientes conclusiones generales:

La complejación del Fe(III) disminuye sustancialmente la producción de Fe(II) en ausencia de irradiación. Este hecho es válido no solo para carboxilatos alifáticos tal como se reporta en la literatura, sino también para carboxilatos aromáticos que complejen fuertemente al Fe(III). En el caso de los derivados del Ácido Benzoico estudiados, se forman complejos férricos bidentados con estequiometrías 1:1, 1:2 y 1:3, dependiendo el pH del medio.

Como se observó para otros compuestos aromáticos, los intermediarios capaces de reducir al Fe(III) formados durante el proceso Fenton de oxidación de los HBAs, juegan un rol clave en el ciclo del Hierro y por lo tanto en el control de la velocidad global de la reacción. La eficiencia en la reducción del Fe(III) depende fuertemente de la estructura y de la concentración de intermediarios reductores. En el caso de los HBAs estudiados, se encontró que las estructuras similares a la Hidroquinona fueron mucho más eficientes que las estructuras similares al Catecol, mientras que las estructuras similares al Resorcinol fueron incapaces de reducir al Fe(III). A su vez, todos los trihidroxi-derivados del Ácido Benzoico fueron capaces de producir Fe(II) eficientemente, pero su contribución en el proceso catalítico es poco importante ya que las reacciones de apertura de anillo prevalecieron bajo las condiciones de la reacción de Fenton. En cambio, los derivados dihidroxilados, no sufren apertura del anillo aromático permitiendo que dichos compuestos participen varias veces en el reciclado del catalizador. Los resultados presentados en este capítulo muestran que los perfiles autocatalíticos y las eficiencias relativas para la oxidación de los HBAs en los sistemas Fenton solamente pueden ser explicados por una relación compleja entre los siguientes factores clave:

- Formación de complejos entre Fe(III)-HBAs
- Habilidad de dichos complejos a participar en caminos reductivos tanto en presencia como en ausencia de irradiación.
- Formación de productos intermediarios capaces de reducir especies férricas.

Por lo tanto, para poder desarrollar un modelo cinético que resulte apropiado para un óptimo diseño de procesos Fenton a escala industrial, estos factores deben ser cuidadosamente evaluados en cada sistema particular.

Con los complejos férricos estudiados se realizaron ensayos tipo-Fenton y foto-Fenton observándose velocidades cada vez menores al aumentar el pH debido a que el aumento de la estequiometría de los complejos Fe(III):L_n con el pH hace que disminuya la disponibilidad del Fe(III) para actuar como catalizador. Sin embargo, para mayores concentraciones de peróxido de hidrógeno y valores de pH moderados (cerca de 5,0), se pudieron lograr velocidades de degradación aceptables mediante la técnica foto-Fenton y por lo tanto los complejos estudiados podrían tener una potencial aplicación como fotocatalizadores para operar procesos foto-Fenton a pHs ligeramente ácidos.

Finalmente se empleó un colorante como modelo para evaluar el desempeño, a pH neutro, de los sistemas foto-Fenton conteniendo Fe(III) y HBAs. Si bien se logró la degradación completa del contaminante, las escalas de tiempo necesarias resultaron muy altas en comparación con las observadas para los sistemas foto-Fenton que emplean Citrato u Oxalato como quelantes del Fe(III) . Este resultado restringe severamente el potencial uso tecnológico de los HBAs como aditivos para el desarrollo de procesos foto-Fenton modificados.

3.5. Bibliografía

- [1] Pignatello J. J., Oliveros E., MacKay A. (2006). Advanced oxidation processes for organic contaminant destruction based on the Fenton reaction and related chemistry. *Critical reviews in environmental science and technology* 36(1), 1-84.
- [2] Carlos L., Fabbri D., Capparelli A. L., Prevot A. B., Pramauro E., Einschlag F. S. G. (2008). Intermediate distributions and primary yields of phenolic products in nitrobenzene degradation by Fenton's reagent. *Chemosphere* 72(6), 952-958.
- [3] Nichela D., Carlos L., Einschlag F. G. (2008). Autocatalytic oxidation of nitrobenzene using hydrogen peroxide and Fe (III). *Applied Catalysis B: Environmental* 82(1-2), 11-18.
- [4] Neyens E., Baeyens J. (2003). A review of classic Fenton's peroxidation as an advanced oxidation technique. *Journal of Hazardous materials* 98(1-3), 33-50.
- [5] Malato S., Fernández-Ibáñez P., Maldonado M. I., Blanco J., Gernjak W. (2009). Decontamination and disinfection of water by solar photocatalysis: recent overview and trends. *Catalysis Today* 147(1), 1-59.
- [6] Ohashi Y., Kan Y., Watanabe T., Honda Y., Watanabe T. (2007). Redox silencing of the Fenton reaction system by an alkylitaconic acid, ceriporic acid B produced by a selective lignin-degrading fungus, *Ceriporiopsis subvermispora*. *Organic & biomolecular chemistry* 5(5), 840-847.
- [7] Uchimiya M., Stone A. T. (2006). Redox reactions between iron and quinones: thermodynamic constraints. *Geochimica et cosmochimica acta* 70(6), 1388-1401.
- [8] Rahmawati N., Ohashi Y., Watanabe T., Honda, Y., Watanabe T. (2005). Ceriporic Acid B, an Extracellular Metabolite of *Ceriporiopsis subvermispora*, suppresses the Depolymerization of Cellulose by the Fenton Reaction. *Biomacromolecules* 6(5), 2851-2856.
- [9] Nichela D. A., Donadelli J. A., Caram B. F., Haddou M., Nieto F. J. R., Oliveros E., Einschlag F. S. G. (2015). Iron cycling during the autocatalytic decomposition of benzoic acid derivatives by Fenton-like and photo-Fenton techniques. *Applied Catalysis B: Environmental* 170, 312-321.
- [10] Nichela D., Haddou M., Benoit-Marquié F., Maurette M. T., Oliveros E., & Einschlag, F. S. G. (2010). Degradation kinetics of hydroxy and hydroxynitro derivatives of benzoic acid by fenton-like and photo-fenton techniques: A comparative study. *Applied Catalysis B: Environmental* 98(3-4), 171-179.

- [11] Pignatello J. J. (1992). Dark and photoassisted iron(III)-catalyzed degradation of chlorophenoxy herbicides by hydrogen peroxide. *Environmental Science & Technology* 26(5), 944-951.
- [12] Arslan-Alaton I., Gurses F. (2004). Photo-Fenton-like and photo-fenton-like oxidation of Procaine Penicillin G formulation effluent. *Journal of photochemistry and photobiology A: Chemistry* 165(1-3), 165-175.
- [13] Benkelberg H. J., Warnekn P. (1995). Photodecomposition of iron(III) hydroxo and sulfato complexes in aqueous solution: wavelength dependence of OH and SO_4^- quantum yields. *The Journal of Physical Chemistry* 99(14), 5214-5221.
- [14] Catastini C., Sarakha M., Mailhot G., Bolte M. (2002). Iron(III) aquacomplexes as effective photocatalysts for the degradation of pesticides in homogeneous aqueous solutions. *Science of the Total Environment* 298(1-3), 219-228.
- [15] Wang L., Zhang C., Mestankova H., Wu F., Deng N., Pan G., Mailhot G. (2009). Photoinduced degradation of 2, 4-dichlorophenol in water: influence of various Fe (III) carboxylates. *Photochemical & Photobiological Sciences* 8(7), 1059-1065.
- [16] Silva M. R. A., Trovó A. G., Nogueira R. F. P. (2007). Degradation of the herbicide tebutiuron using solar photo-Fenton process and ferric citrate complex at circumneutral pH. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 191(2-3), 187-192.
- [17] Ou X., Chen S., Quan X., & Zhao H. (2009). Photochemical activity and characterization of the complex of humic acids with iron(III). *Journal of Geochemical Exploration* 102(2), 49-55.
- [18] Kieber R. J., Hardison D. R., Whitehead R. F., Willey J. D. (2003). Photochemical production of Fe (II) in rainwater. *Environmental science & technology* 37(20), 4610-4616.
- [19] Prato-Garcia D., Vasquez-Medrano R., Hernandez-Esparza M. (2009). Solar photoassisted advanced oxidation of synthetic phenolic wastewaters using ferrioxalate complexes. *Solar Energy* 83(3), 306-315.
- [20] Hug S. J., Laubscher H. U., James B. R. (1996). Iron (III) catalyzed photochemical reduction of chromium (VI) by oxalate and citrate in aqueous solutions. *Environmental science & technology* 31(1), 160-170.
- [21] Zhang C., Wang L., Pan G., Wu F., Deng N., Mailhot G., Bolte M. (2009). Degradation of atrazine photoinduced by Fe(III)–pyruvate complexes in the aqueous solution. *Journal of hazardous materials* 169(1-3), 772-779.

- [22] Huang W., Brigante M., Wu F., Hanna K., Mailhot G. (2012). Development of a new homogenous photo-Fenton process using Fe(III)-EDDS complexes. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 239, 17-23.
- [23] Barbeau K. (2006). Photochemistry of organic iron(III) complexing ligands in oceanic systems. *Photochemistry and photobiology* 82(6), 1505-1516.
- [24] Tauler R. (1995). Multivariate curve resolution applied to second order data. *Chemometrics and intelligent laboratory systems* 30(1), 133-146.
- [25] Garrido M., Larrechi M. S., Rius F. X., Tauler R. (2005). Calculation of band boundaries of feasible solutions obtained by Multivariate Curve Resolution–Alternating Least Squares of multiple runs of a reaction monitored by NIR spectroscopy. *Chemometrics and intelligent laboratory systems* 76(2), 111-120.
- [26] Tauler R. (1995). Multivariate curve resolution applied to second order data. *Chemometrics and intelligent laboratory systems* 30(1), 133-146.
- [27] Sanchez F. C., Rutan S. C., Garcia M. G., Massart D. L. (1997). Resolution of multicomponent overlapped peaks by the orthogonal projection approach, evolving factor analysis and window factor analysis. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems* 36(2), 153-164.
- [28] Tauler R., de Juan A. (2006). Practical guide to chemometrics. *Multivariate Curve Resolution*, Taylor & Francis Group, LLC, 417-473.
- [29] Gemperline P. J., Cash E. (2003). Advantages of soft versus hard constraints in self-modeling curve resolution problems. Alternating least squares with penalty functions. *Analytical Chemistry* 75(16), 4236-4243.
- [30] <http://www.cheaqs.eu/index.html>
- [31] Hem J. D., Cropper W. H. (1960). Chemistry of iron in natural water. *Geological survey water supply paper*, 1459.
- [32] Nurchi V. M., Pivetta T., Lachowicz J. I., Crisponi, G. (2009). Effect of substituents on complex stability aimed at designing new iron (III) and aluminum (III) chelators. *Journal of inorganic biochemistry* 103(2), 227-236.
- [33] Kawabata T., Schepkin V., Haramaki N., Phadke R. S., Packer L. (1996). Iron coordination by catechol derivative antioxidants. *Biochemical pharmacology* 51(11), 1569-1577.

- [34] Palmisano G., Addamo M., Augugliaro V., Caronna T., Di Paola A., López E. G., Schiavello M. (2007). Selectivity of hydroxyl radical in the partial oxidation of aromatic compounds in heterogeneous photocatalysis. *Catalysis Today* 122(1-2), 118-127.
- [35] Tauber A., Schuchmann H. P., von Sonntag C. (2000). Sonolysis of aqueous 4-nitrophenol at low and high pH. *Ultrasonics Sonochemistry* 7(1), 45-52.
- [36] Rabaaoui N., Allagui M. S. (2012). Anodic oxidation of salicylic acid on BDD electrode: variable effects and mechanisms of degradation. *Journal of hazardous materials* 243, 187-192.
- [37] Matthews R. W., Sangster D. F. (1965). Measurement by benzoate radiolytic decarboxylation of relative rate constants for hydroxyl radical reactions. *The Journal of Physical Chemistry* 69(6), 1938-1946.
- [38] Albarran G., Schuler R. H. (2003). Concerted effects in the reaction of OH radicals with aromatics: radiolytic oxidation of salicylic acid. *Radiation Physics and Chemistry* 67(3-4), 279-285.
- [39] Xu J., Jordan R. B. (1988). Kinetics and mechanism of the oxidation of 2, 3-dihydroxybenzoic acid by iron (III). *Inorganic Chemistry* 27(25), 4563-4566.
- [40] Liu R., Goodell B., Jellison J., Amirbahman A. (2005). Electrochemical study of 2, 3-dihydroxybenzoic acid and its interaction with Cu (II) and H₂O₂ in aqueous solutions: implications for wood decay. *Environmental science & technology* 39(1), 175-180.

CAPÍTULO 4

OXIDACIÓN DE CONTAMINANTES POCO SOLUBLES EMPLEANDO SUSTANCIAS BIO-ORGÁNICAS COMO ADITIVOS EN PROCESOS FOTO- FENTON MODIFICADOS

4. OXIDACIÓN DE CONTAMINANTES POCO SOLUBLES EMPLEANDO SUSTANCIAS BIO-ORGÁNICAS COMO ADITIVOS EN PROCESOS FOTO-FENTON MODIFICADOS

4.1. Introducción

Tal como se mencionó en el Capítulo 1, desde un punto de vista económico, en general los Procesos Avanzados de Oxidación no pueden competir con los tratamientos clásicos. Por lo tanto, solo deberían ser considerados para aplicaciones puntuales y/o en combinación con otras técnicas. Recientemente, se han realizado importantes esfuerzos enfocados hacia el uso de los procesos foto-Fenton para remover xenobióticos en muy bajas concentraciones (del orden de los ng/L). Un ejemplo de esto son los tratamientos terciarios para los efluentes de plantas depuradoras^[1,2].

En el último caso mencionado, las investigaciones orientadas a modificar el proceso foto-Fenton involucran el uso de auxiliares químicos para extender el rango fotocatalítico de las sales de hierro a pHs cercanos a la neutralidad, formando complejos fotoactivos con el hierro^[3]. Como se discutió en el Capítulo 3, carboxilatos tales como oxalato, EDDS o citrato han sido usados con este propósito con resultados satisfactorios. Sin embargo, en la mayoría de los casos estos compuestos son consumidos durante el proceso de tratamiento^[4-7].

También se han empleado macromoléculas como agentes quelantes, entre los que se puede mencionar a las sustancias húmicas^[8] y a las sustancias tipo húmicas (HLS)^[9]. Al igual que los ácidos húmicos, las HLS, son macromoléculas naturales formadas por la descomposición de desechos animales y vegetales. Las sustancias tipo húmicas son sustancias fotoactivas que muestran una gran afinidad por el hierro y se ha reportado que son capaces de mediar la fotodescomposición de xenobióticos en ambientes naturales^[10]. Las HLS pueden ser obtenidas de diferentes fuentes; por ejemplo, las sustancias bioorgánicas solubles (SBO) son un grupo de HLS que pueden ser aisladas de residuos urbanos siguiendo procedimientos descritos en la literatura^[11]. Estudios previos sugieren

que las SBO son capaces de extender el rango de aplicabilidad del proceso foto-Fenton a valores de pH de aproximadamente 5, con una pérdida de la eficiencia que puede ser considerada aceptable^[9]. Asimismo, es interesante destacar que, mediante estudios de fluorescencia estacionaria, recientemente se ha demostrado la gran capacidad de las SBO de complejar al hierro a un pH óptimo de 5,0^[12].

Con estas ideas en mente, se planteó investigar el rol de las SBO en procesos foto-Fenton con valores de pH cercanos a la neutralidad para tratar suspensiones de contaminantes poco solubles con cargas superiores a su límite de solubilidad. Como primer paso para determinar si este enfoque es significativo y merece futuros desarrollos, se ha empleado el Tiabendazol (TBZ) como compuesto modelo, debido a que es un fungicida sistémico ampliamente empleado en todo tipo de cultivos, especialmente de frutas y vegetales^[13]. El TBZ exhibe una solubilidad de moderada a baja en el rango de pH comprendido entre 3 y 5 (de 120 mg/L a 75 mg/L^[14]), lo que permitió realizar fácilmente experimentos empleando cargas de contaminante por encima y por debajo de la saturación a pH 5,0. En los experimentos realizados en este trabajo de tesis se emplearon SBO del tipo CVT-230^[15] debido a que se dispone de buena cantidad de información acerca de su comportamiento en sistemas foto-Fenton a diferentes valores de pH. Con el objetivo de estudiar el efecto de los parámetros operacionales sobre las cinéticas y la eficiencia de degradación del Tiabendazol, se utilizó la metodología del diseño experimental basado en las matrices de Doehlert para obtener superficies de respuesta.

4.2. Materiales y Métodos

4.2.1. Configuraciones experimentales para los ensayos foto-Fenton

Los experimentos cinéticos a escala de laboratorio fueron realizados en el simulador solar (Sun 2000 tecnología ABET), mientras que para los ensayos a escala piloto se empleó la planta piloto de la firma EXOSYSTEM (SOLARDETOX® ARCADUS-2005/0,25), ya descritos en el Capítulo 2. En tiempos previamente establecidos, se tomaron alícuotas de 1,6 ml de

la mezcla de reacción las cuales fueron mezcladas con 0,3 ml de metanol para asegurar la completa disolución de los contaminantes y para prevenir cambios en la composición luego de la toma de la muestra. Posteriormente, las muestras fueron pasadas a través de un filtro de polipropileno (VWR, 0,45 μm).

4.2.2. Técnicas analíticas

Las concentraciones de Tiabendazol, Flusilazol y 2,4D fueron monitoreadas por cromatografía líquida mediante un UPLC FX-10 modelo Flexar, equipado con una columna de fase reversa (Brownlee Analytical DB-C18). El eluyente consistió, inicialmente, en una mezcla isocrática de acetonitrilo (5%) y agua (95%) por 2 minutos, seguido por una rampa de 4 minutos hasta alcanzar la proporción acetonitrilo (50%) y agua (50%), y posteriormente se empleó nuevamente una mezcla isocrática de acetonitrilo (5%) y agua (95%) por 1 minuto. El flujo se estableció en un valor de 0,3 ml/min y la detección fue realizada a través del monitoreo a 300 nm. Las muestras también fueron analizadas por espectrofotometría UV-vis usando un espectrofotómetro UH5300 (Hitachi). Los espectros fueron registrados en el rango entre 190-500 nm. Por otro lado, las matrices de excitación-emisión fueron registradas con un fluorímetro modular Quanta Master (PTI). Las muestras fueron excitadas entre 250-550 nm y la emisión fue registrada entre 300-600 nm. Previo a la realización de las medidas de fluorescencia, 2 ml de muestra fueron diluidos con 1 ml de MeOH y 3 ml agua. Las medidas de pH fueron realizadas con un pH-metro marca Crison modelo BASIC 20⁺.

Para poder cuantificar la concentración de Fe(II) total presente en solución en el transcurso de las diferentes cinéticas, se empleó el método de la o-Fenantrolina modificado descrito en el Capítulo 2.

4.2.3. Diseño Experimental

Con el objetivo de evaluar el efecto de tres de las variables operacionales más relevantes (carga de TBZ, concentración de SBO y concentración de H₂O₂) se empleó la metodología

del diseño experimental basada en el arreglo de Doehlert^[16]. Se realizaron un total de 15 experimentos (k^2+k+1 , donde k es el número de variables analizadas, que fueron 3 en este estudio, más 2 réplicas del punto central). La distribución de ensayos en el dominio experimental analizado se ilustra en la Figura 4-1.

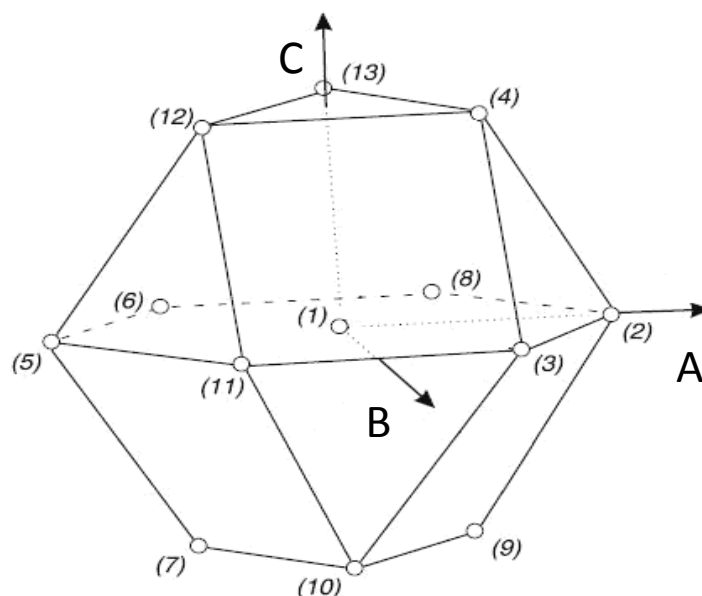


Figura 4-1. Esquema de los diferentes niveles en el diseño experimental de Doehlert.

Debido a que el objetivo de este estudio fue determinar condiciones para el tratamiento de sustancias poco solubles, el rango de cargas iniciales de Tiabendazol fue seleccionado de modo de abarcar valores tanto por encima como por debajo del límite de solubilidad del compuesto, que es de 75 mg/L a pH = 5,0; por lo tanto, se eligieron los valores de 25 mg/L, 62,5 mg/L y 100 mg/L para las cargas iniciales de Tiabendazol en los diferentes ensayos. La concentración inicial de SBO se varió en 7 niveles, dentro del rango comprendido entre 10 y 70 mg/L. Para la concentración máxima de SBO se eligió un valor de 70 mg/L de manera de evitar una excesiva tasa de “secuestro” de radicales HO^\bullet por parte de las SBO. Una vez establecido el rango de concentraciones de Tiabendazol y de SBO, se realizaron ensayos preliminares para determinar el rango de concentraciones de peróxido de hidrógeno a utilizar. Se prepararon dos soluciones, una conteniendo

Tiabendazol y SBO con las máximas concentraciones a utilizar en el diseño y otra con las mínimas concentraciones de los mismos reactivos. A cada una de las soluciones se les determinó la demanda química de oxígeno (DQO) y se decidió emplear un rango de concentración de peróxido de hidrógeno de manera de cubrir un 20% por encima del límite superior y un 20% por debajo del límite inferior de DQO. El rango de concentración de peróxido de hidrógeno determinado de este modo fue de 34 mg/L – 510 mg/L. El pH inicial en todos los casos fue 5,0. Las condiciones experimentales de todos los ensayos pueden encontrarse en la Tabla 4-1 (Sección 4.3.1.).

Como variables de respuesta se emplearon dos parámetros: el tiempo de irradiación requerido para que la carga inicial de TBZ se reduzca a la mitad ($t_{50\%}$) y la velocidad inicial absoluta de degradación del TBZ (r_{ini}). Los valores de $t_{50\%}$ y de r_{ini} fueron obtenidos del gráfico de la concentración de TBZ relativa vs tiempo y de la pendiente inicial del perfil de TBZ vs tiempo, respectivamente.

Con el objetivo de extraer información adicional acerca del comportamiento de este tipo de sistemas, posteriormente se realizó un segundo diseño experimental basado en el arreglo de Doehlert para una mezcla de 3 contaminantes. Los contaminantes elegidos fueron el Tiabendazol (TBZ), Flusilazol (FLU) y el Ácido 2,4-diclorofenoxiacético (2,4D). En este diseño las variables operacionales fueron el pH, la concentración inicial de SBO y la carga total de los 3 contaminantes. El procedimiento experimental fue similar al empleado para los ensayos del primer diseño y se eligieron como variables de respuesta los valores de $t_{50\%}$ para cada compuesto.

4.2.4. Procedimiento experimental para ensayos foto-Fenton

El procedimiento experimental de cada uno de los ensayos del diseño consistió en agregar en un vaso de precipitados de 250 ml una cantidad predefinida de Tiabendazol, a la que se le adicionó agua Milli-Q ajustada a pH = 3,0 con ácido sulfúrico. Esto se hizo para facilitar que se alcance el equilibrio de solubilidad del TBZ lo más rápido posible. La solución se

cubrió con papel aluminio, para evitar evaporaciones y procesos fotoinducidos, y se dejó agitando durante 24 hs para alcanzar una suspensión uniforme. Posteriormente se adicionaron las soluciones de SBO y el Fe(III) y se ajustó el pH al valor deseado. La suspensión resultante se colocó en el Simulador Solar y el pulso de peróxido de hidrógeno dio inicio a la reacción.

Tanto para los ensayos de interacción como para los correspondientes al diseño experimental con la mezcla de 3 contaminantes, la preparación de las soluciones fue similar a la descrita previamente.

4.2.5. Análisis del conjunto de datos de fluorescencia

MCR-ALS. Se emplearon técnicas de resolución de curvas con el objetivo de resolver la matriz de Absorbancia $A(ixj)$, descomponiéndola en estimaciones de los perfiles espectrales y de concentración para el equilibrio ácido-base del TBZ. Durante el proceso de deconvolución, las ambigüedades rotacionales y de escala^[17] fueron reducidas mediante la imposición de restricciones de no negatividad a las formas espectrales^[18,19] y los perfiles de concentración fueron forzados a satisfacer las funciones de distribución ácido-base. Durante el proceso iterativo, el valor del pK_a fue considerado un parámetro de ajuste cuyo valor óptimo, en cada paso de la iteración, fue obtenido por regresión no lineal hasta alcanzar la convergencia del algoritmo ALS.

En este capítulo, el algoritmo PARAFAC fue aplicado usando restricciones de no negatividad y unimodalidad, permitiendo de esta forma únicamente resultados químicamente relevantes. Antes de iniciar el procedimiento de análisis multivariado, las matrices experimentales fueron pre-procesadas de la siguiente manera: se aplicaron las correcciones necesarias para eliminar los efectos de filtro interno primarios y secundarios, se sustrajo la matriz del blanco y se removieron las señales de dispersión Rayleigh y Raman^[20,21]. Posteriormente, se desarrollaron modelos PARAFAC de 2 a 6 factores para los arreglos de 3 vías conteniendo las EEMs registradas bajo diferentes condiciones. El

número correcto de factores fue evaluado considerando el sentido físico de los perfiles espectrales obtenidos y mediante la inspección de la distribución de los residuos.

4.3. Resultados

4.3.1. Estudio de la degradación del Tiabendazol mediante la técnica Foto-Fenton a pH=5

Previamente a la realización de los diferentes ensayos planteados se hizo una curva de calibración del Tiabendazol disolviendo diferentes cantidades del mismo en agua Milli-Q y posteriormente ajustando el pH a 5,0 con Ácido Sulfúrico. Estas soluciones fueron analizadas por UPLC y se observó un comportamiento lineal hasta una concentración de 75 mg/L (Figura 4-22).

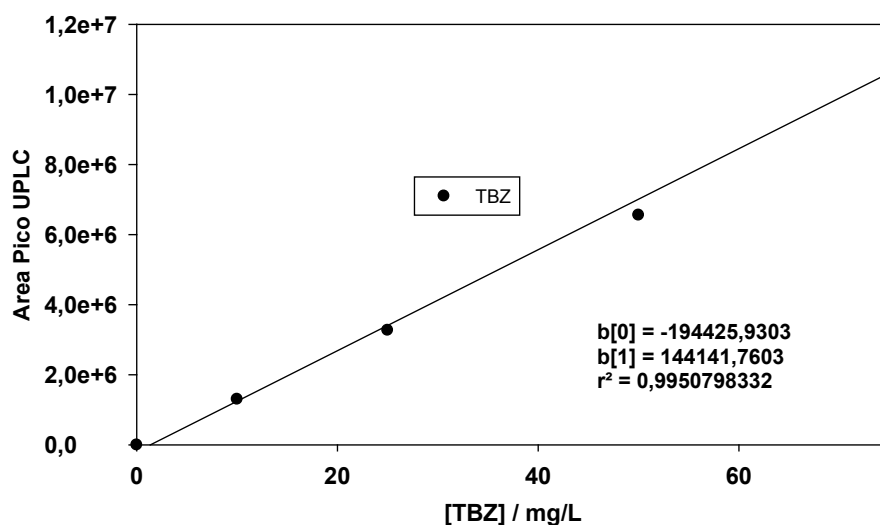


Figura 4-2. Curva de calibración del Tiabendazol a pH = 5,0.

A continuación, se realizaron experimentos preliminares de manera de determinar si la presencia de SBO mejora la capacidad de la técnica foto-Fenton para remover al TBZ. Para distinguir los experimentos preliminares llevados a cabo, se empleó la siguiente denominación: a) tipo-Fenton a pH = 5 (en presencia de SBO y en oscuridad), b) TBZ + H₂O₂ a pH = 5 con irradiación, c) foto-Fenton a pH = 5 sin SBO, d) foto-Fenton a pH = 2,8

sin SBO, e) foto-Fenton a pH = 2,8 con SBO, f) foto-Fenton a pH = 5 con SBO. La concentración de TBZ empleada fue 62,5 mg/L, un valor cercano a su solubilidad a pH = 5 (75 mg/L); la concentración de Fe(III) fue de 5 mg/L y, para los ensayos realizados en presencia de aditivo, la concentración de SBO fue de 40 mg/L. En todo este grupo de ensayos, la concentración inicial de H_2O_2 fue 272 mg/L, la cantidad estequiométrica requerida para mineralizar al TBZ. Los perfiles cinéticos de los ensayos mencionados se muestran en la Figura 4-3.

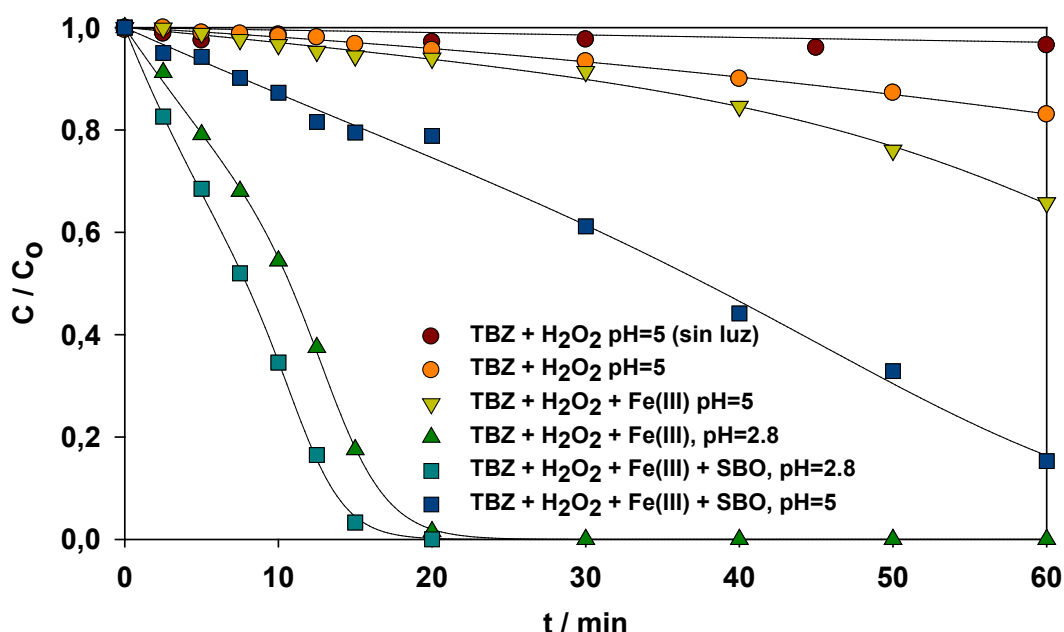


Figura 4-3. Perfiles de concentración relativa de TBZ vs el tiempo de irradiación bajo las siguientes condiciones generales $[TBZ]_0 = 62.5 \text{ mg/L}$, $[H_2O_2] = 272 \text{ mg/L}$, cuando estuvieron presentes, $[Fe(III)] = 5 \text{ mg/L}$ y $[SBO] = 40 \text{ mg/L}$. Condiciones individuales: (a, ●) tipo Fenton a pH = 5, (b, ○) TBZ + H_2O_2 a pH = 5, (c, ▼) foto-Fenton a pH = 5, (d, ▲) foto-Fenton a pH = 2.8, (e, ■) foto-Fenton con SBO a pH = 2.8, (f, ■) foto-Fenton con SBO a pH = 5.

Puede observarse que las cinéticas correspondientes a los experimentos foto-Fenton realizados a pH = 2,8 fueron más rápidas que las realizadas a pH = 5. Este es un resultado esperado, debido a que 2,8 es el valor de pH óptimo para la técnica foto-Fenton. Por otro lado, si se analizan los ensayos realizados a pH = 5, únicamente el ensayo foto-Fenton en presencia de SBO fue capaz de alcanzar la remoción significativa del TBZ al cabo de 60

minutos. Este comportamiento está de acuerdo con resultados previos^[22], y confirma que la presencia de SBO mejora sustancialmente el rendimiento de la técnica foto-Fenton a valores de pH cercanos a la neutralidad porque evita la inactivación del catalizador mediante la formación de complejos férricos^[12]. Cabe destacar que se ha reportado que las SBO pueden jugar un papel perjudicial a pH = 2,8^[22], muy probablemente debido tanto a su competencia con el contaminante por las especies reactivas como a efectos de filtro interno. Sin embargo, para los experimentos que se muestran en la Figura 4-3 el efecto de las SBO es positivo incluso en medio ácido. Este comportamiento no puede ser atribuido a un aumento de la estabilidad del Fe(III) en solución, ya que a pH = 2,8 el Fe(III) es soluble en las concentraciones empleadas, y sugiere que la contribución de otro efecto influye en el desempeño del proceso.

Este interesante resultado motivó la realización de nuevos ensayos con la idea de profundizar la comprensión del rol de las SBO en el sistema foto-Fenton a pH = 5 y a diferentes cargas iniciales de TBZ. Se eligió el valor de [TBZ] = 62,5 mg/L como punto central del diseño ya que, como se explicó en la sección experimental, este valor es cercano a su solubilidad. El valor mínimo de carga inicial de TBZ fue 25 mg/L (siendo el TBZ totalmente soluble) y el valor máximo fue 100 mg/L (condición en la que el TBZ es solo parcialmente soluble).

Las condiciones experimentales del diseño, empleadas para obtener las superficies de respuesta generadas con el programa Statgraphics, se muestran en la Tabla 4-1.

Tabla 4-1. Condiciones experimentales empleadas (Matriz de Doehlert). Los datos mostrados en las últimas dos columnas corresponden al tiempo requerido para que la carga inicial de cada experimento decrezca al 50 % de su valor inicial y a la velocidad de reacción inicial para el mismo proceso.

[H ₂ O ₂](mg/L)	[SBO](mg/L)	[TBZ] (mg/L)	t _{50%} (min)	r _{ini} (mg/(L·min))
272	40	62.5	37	0,863
510	40	62.5	28	1,225
391	70	62.5	21	1,644
391	50	100	22	2,300
34	40	62.5	76	0,375
153	10	62.5	56	0,538
153	30	25	24	0,370
391	10	62.5	44	0,581
391	30	25	19	0,673
153	70	62.5	32	0,925
272	60	25	16	0,833
153	50	100	32	1,600
272	20	100	37	0,600
272	40	62.5	26	1,094
272	40	62.5	31	0,956

A partir del ajuste de los valores de t_{50%} a un modelo cuadrático se obtuvo la siguiente superficie de respuesta (Ecuación 4.1).

$$t_{50\%} = 37,7 - 0,24 \cdot [H_2O_2] - 0,21 \cdot [SBO] + 1,34 \cdot [TBZ] + 0,00034 \cdot [H_2O_2]^2 + 0,00007 \cdot [H_2O_2] \cdot [SBO] - 0,00030 \cdot [H_2O_2] \cdot [TBZ] + 0,0024 \cdot [SBO]^2 - 0,0056 \cdot [SBO] \cdot [TBZ] - 0,0071 \cdot [TBZ]^2$$

Ecuación 4.1

A pesar de los problemas experimentales asociados con el uso de cargas de TBZ por encima de su límite de solubilidad, el coeficiente de regresión obtenido fue razonablemente bueno ($R^2 = 91,4 \%$).

El diagrama de Pareto (Figura 4-4) obtenido con la variable de respuesta $t_{50\%}$, muestra que los parámetros más significativos fueron las concentraciones de peróxido de hidrógeno y de SBO.

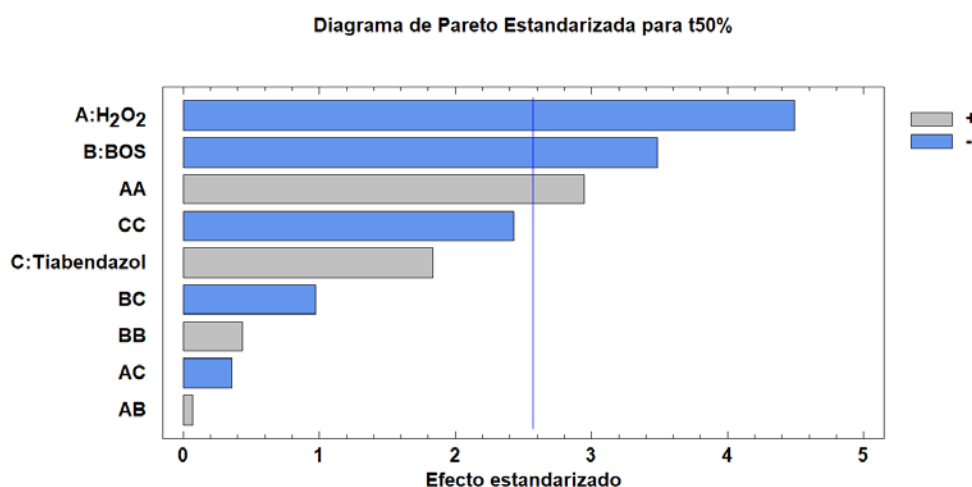


Figura 4-4. Diagrama de Pareto Estandarizado para el diseño experimental propuesto para $t_{50\%}$.

Los coeficientes de la Ecuación 4.1 se pueden usar para obtener información valiosa acerca del comportamiento de las superficies de respuesta. Por ejemplo, tomando las derivadas parciales de la Ecuación 4.1 con respecto a cada parámetro se puede demostrar fácilmente que, dentro del dominio experimental analizado, las concentraciones de H₂O₂ y SBO deben exhibir condiciones óptimas para las cuales $t_{50\%}$ alcanza valores mínimos. Por el contrario, se espera que las representaciones de $t_{50\%}$ frente a la concentración de TBZ pasen a través de valores máximos. Al establecer las primeras derivadas igual a cero, se pueden encontrar las concentraciones óptimas de H₂O₂ y SBO, así como la condición menos favorable para la carga de TBZ:

$$[\text{H}_2\text{O}_2]_{\text{opt}} = 352,9 + 0,44 [\text{TBZ}] - 0,10 [\text{SBO}] \quad \text{Ecuación 4.2}$$

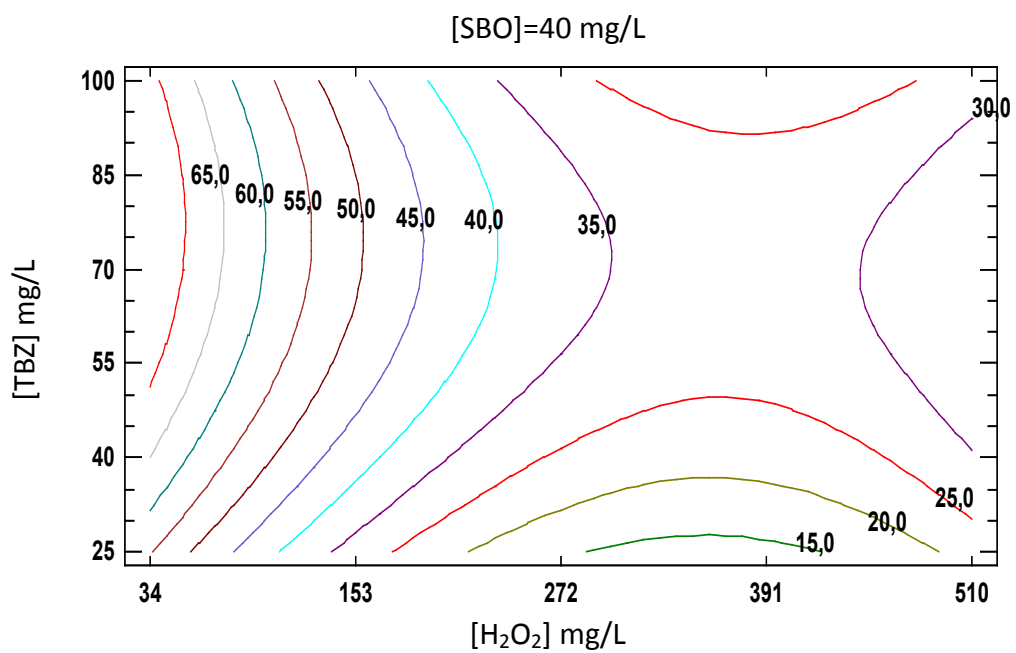
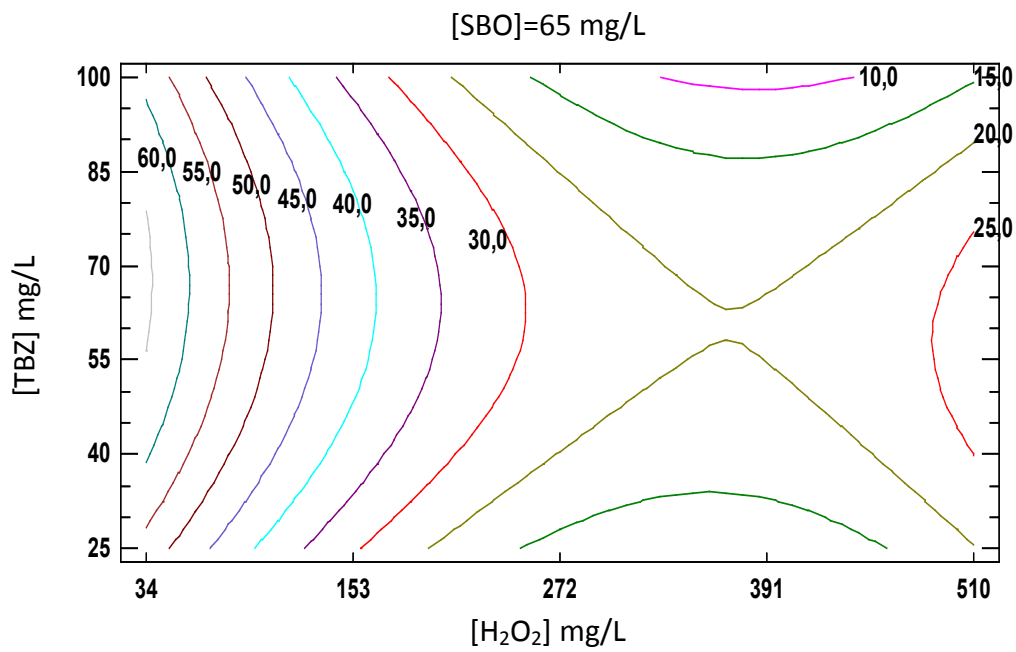
$$[\text{SBO}]_{\text{opt}} = 43,8 + 1,17 [\text{TBZ}] - 0,015 [\text{H}_2\text{O}_2] \quad \text{Ecuación 4.3}$$

$$[\text{TBZ}]_{\text{peor}} = 94,4 - 0,39 [\text{SBO}] - 0,021 [\text{H}_2\text{O}_2] \quad \text{Ecuación 4.4}$$

El análisis de las Ecuaciones 4.2, 4.3 y 4.4 muestra que, dependiendo de las concentraciones de TBZ y SBO, las concentraciones óptimas de H_2O_2 se encuentran entre 357 y 396 mg/l. Por otro lado, para la concentración más baja de TBZ, la concentración óptima de SBO se encuentra entre 60 y 70 mg/l, mientras que para la concentración más alta de TBZ empleada, la concentración óptima de SBO en principio debería encontrarse fuera del rango experimental estudiado (es decir, aproximadamente 160 mg/L). Finalmente, las concentración de TBZ para la cual el valor de $t_{50\%}$ alcanza su límite superior se encuentra entre 56 y 90 mg/L.

Resulta difícil apreciar en forma simultánea el efecto de cada uno de los parámetros en el dominio experimental tridimensional descrito por la Ecuación 4.1. Por esta razón, se trabajó fijando uno de los parámetros a un valor constante para obtener diferentes funciones bidimensionales que pueden ser representadas por gráficos de contorno en dos dimensiones.

Cuando se fija la concentración de SBO en los niveles altos, central y bajo (65, 40 y 15 mg/L respectivamente) se observa el mismo patrón: el valor de $t_{50\%}$ es principalmente determinado por la concentración de peróxido de hidrógeno cuando este último se encuentra por debajo de 150-200 mg/L. Por encima de este rango, se observaron valores de $t_{50\%}$ poco dependientes de la carga de oxidante, aunque se puede apreciar cierta pérdida de eficiencia para las concentraciones de peróxido de hidrógeno por encima de 400 mg/L.



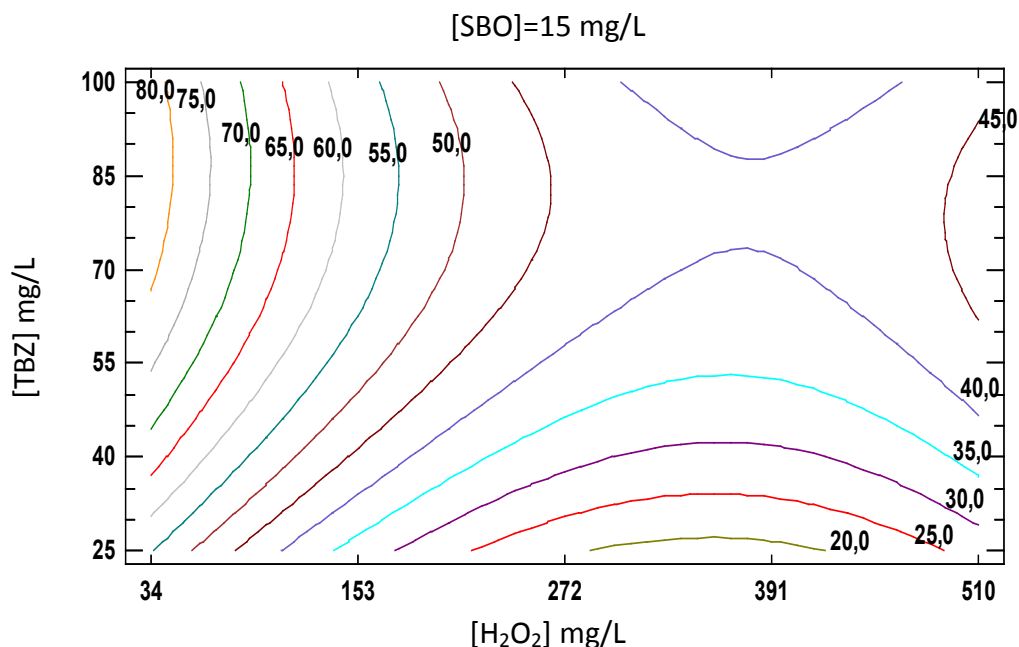
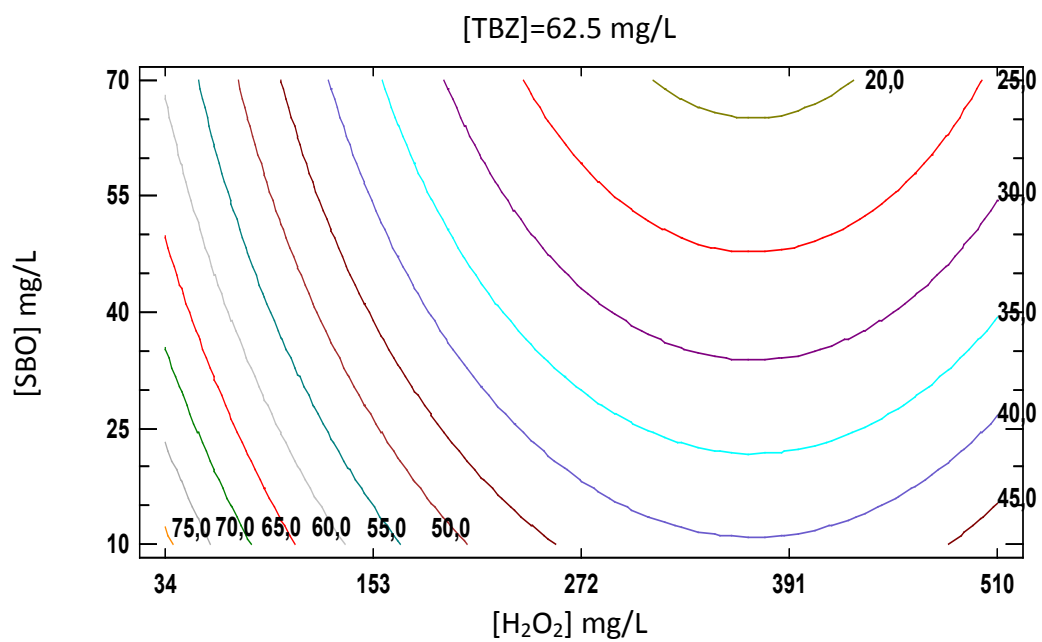
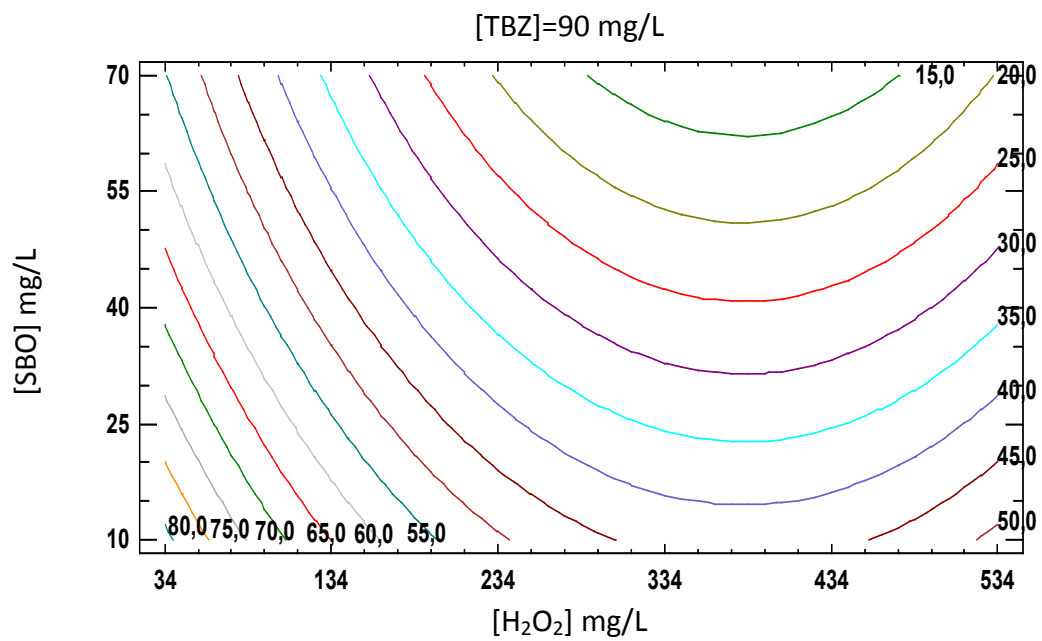


Figura 4-5. Gráficos de contorno para la respuesta $t_{50\%}$ obtenidos a partir de la Ecuación 4.1 para una concentración inicial de SBO fija.

El efecto perjudicial del exceso de H_2O_2 ha sido reportado en la literatura y es atribuible a su rol como secuestrador de las especies reactivas, particularmente el radical HO^\bullet [23]. Por último, se puede observar que la carga inicial de TBZ prácticamente no tiene influencia sobre la variable respuesta para concentraciones medias y bajas de SBO, mientras que sólo tiene un efecto pequeño para altas concentraciones del aditivo. En este último caso, un incremento en la carga inicial de TBZ resulta en un $t_{50\%}$ mayor, y por lo tanto en una pérdida en la efectividad del tratamiento.

Un análisis similar al anterior se realizó fijando la carga inicial de TBZ, también en 3 niveles (90, 62,5 y 35 mg/L). Los resultados se muestran en la Figura 4-6.



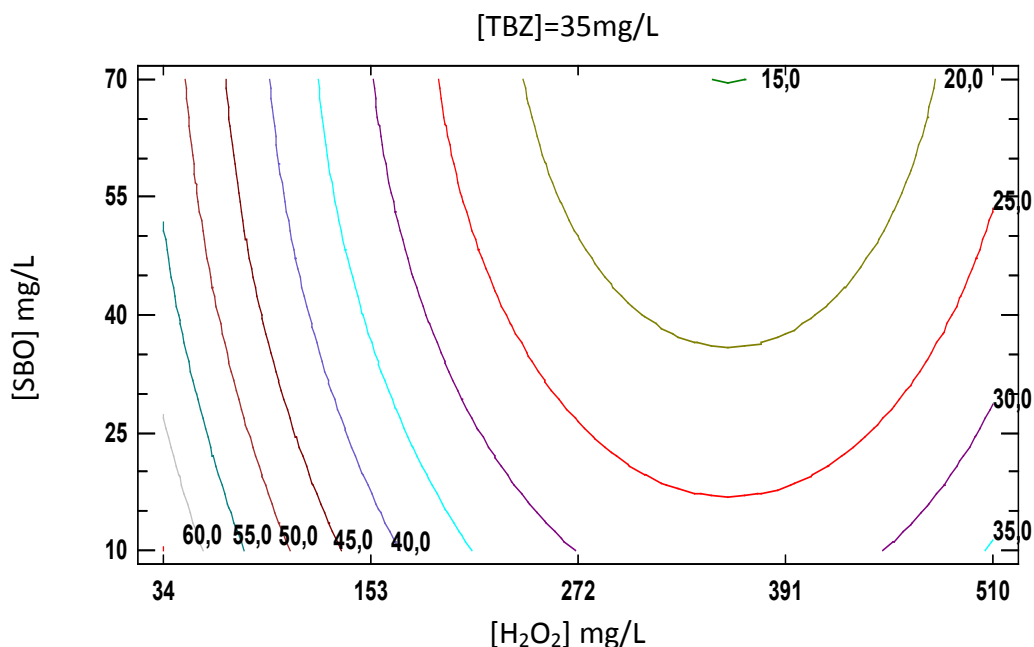
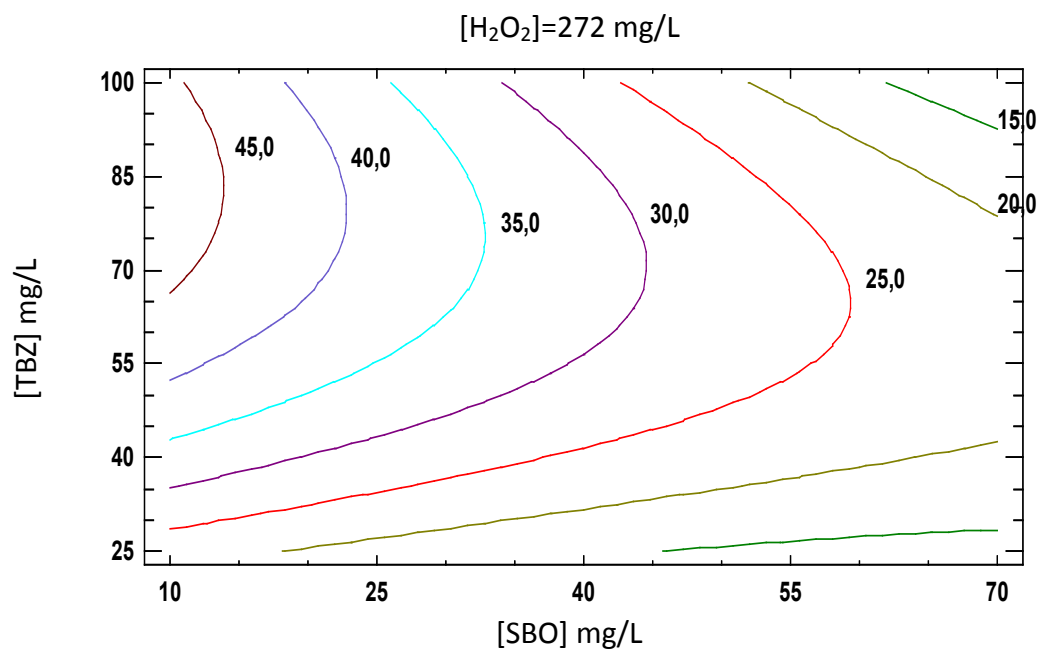
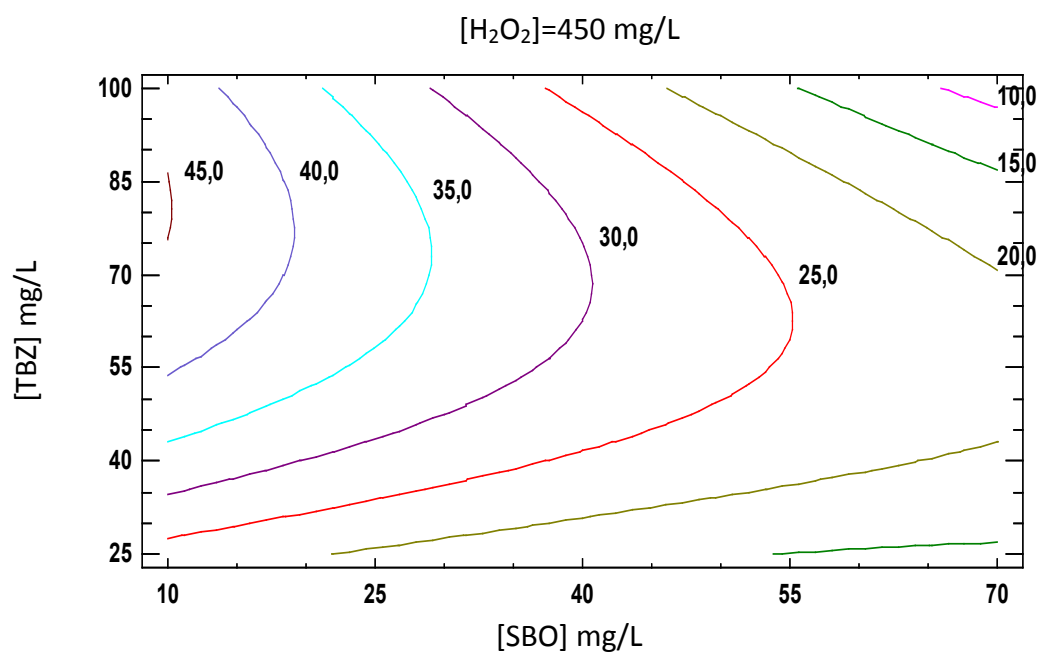


Figura 4-6. Gráficos de contorno para la respuesta $t_{50\%}$ obtenidos a partir de la Ecuación 4.1 para una carga inicial de TBZ fija.

El efecto del H_2O_2 es también claro en este caso, con valores óptimos en el rango 300-400 mg/L. Sin embargo se pueden apreciar efectos significativos de la concentración de SBO sobre la variable respuesta, particularmente para altas concentraciones de TBZ. Cuando la carga inicial de TBZ es de 35 mg/L, las líneas de contorno son predominantemente verticales, mostrando que el efecto de la concentración de peróxido de hidrógeno es mucho más importante que el efecto de la concentración de SBO. Sin embargo, a medida que la carga inicial de TBZ se aproxima a su límite de solubilidad, las líneas de contorno pasan a ser más oblicuas, mostrando un incremento de la importancia de la concentración de SBO.

Finalmente, se empleó el mismo procedimiento para analizar el efecto combinado de las concentraciones de SBO y TBZ, manteniendo constante la concentración de peróxido de hidrógeno en tres niveles diferentes (Figura 4-7).



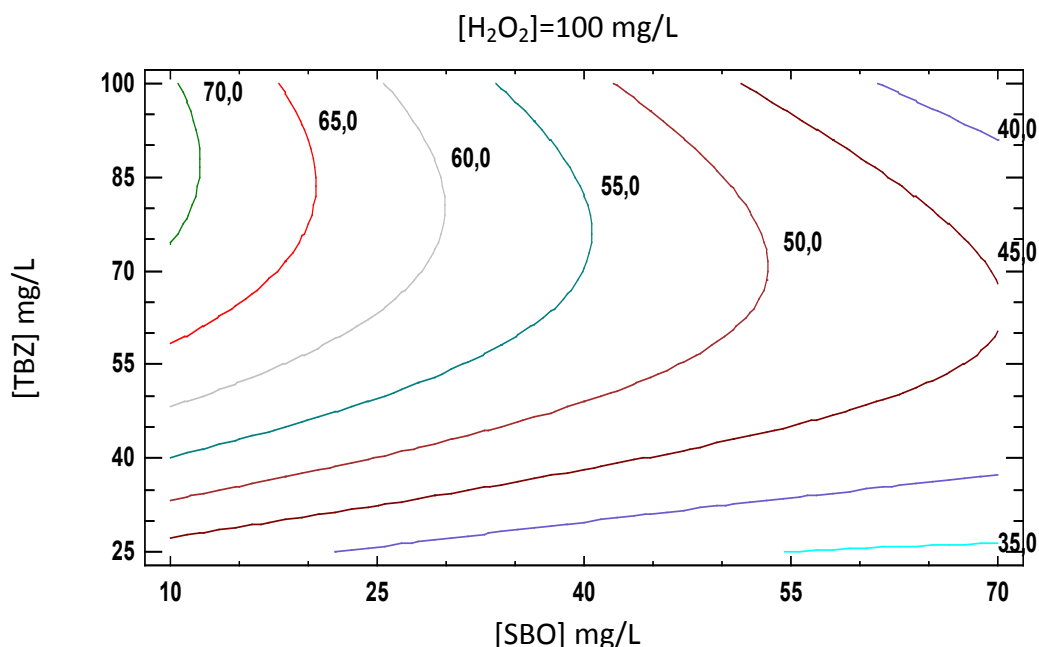


Figura 4-7. Gráficos de contorno para la respuesta $t_{50\%}$ obtenidos a partir de la Ecuación 4.1 para una concentración inicial de H_2O_2 fija.

Dentro del rango de concentraciones de TBZ y de SBO analizado se encontraron resultados muy similares para los niveles central y alto de H_2O_2 (272 y 450 mg/L), mientras que $t_{50\%}$ es apreciablemente mayor para el nivel más bajo de oxidante (100 mg/L). Estos resultados revelan que se requiere una cantidad crítica de peróxido de hidrógeno para alcanzar grados de conversión importantes dentro de la primera hora de tratamiento. Es interesante destacar que, entre los 3 escenarios analizados, el peor rendimiento fue observado para altas cargas iniciales de contaminante y bajas concentraciones de SBO, indicando que cerca o por encima de la solubilidad del TBZ la presencia de SBO mejora notablemente los tiempos de tratamiento, en concordancia con la Figura 4-6.

A partir del ajuste de las velocidades iniciales de remoción de TBZ (Tabla 4-1), también a un modelo cuadrático, se obtuvo una segunda superficie de respuesta dada por la Ecuación 4.5:

$$r_{ini} \text{ (mg} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}) = 1.13 + 0.967 \cdot 10^{-3} \cdot [\text{H}_2\text{O}_2] - 27.4 \cdot 10^{-3} \cdot [\text{SBO}] - 21.7 \cdot 10^{-3} \cdot [\text{TBZ}] - 3.02 \cdot 10^{-6} \cdot [\text{H}_2\text{O}_2]^2 + 47.3 \cdot 10^{-6} \cdot [\text{H}_2\text{O}_2] \cdot [\text{SBO}] - 9.62 \cdot 10^{-6} \cdot [\text{H}_2\text{O}_2] \cdot [\text{TBZ}] - 6.94 \cdot 10^{-6} \cdot [\text{SBO}]^2 + 0.498 \cdot 10^{-3} \cdot [\text{SBO}] \cdot [\text{TBZ}] + 0.086 \cdot 10^{-3} \cdot [\text{TBZ}]^2$$

Ecuación 4.5

El coeficiente de regresión obtenido fue bueno ($R^2 = 93,7 \%$) y el diagrama de Pareto (Figura 4-8) muestra que, en este caso, los 3 factores evaluados por el diseño resultan significativos, así como también la interacción entre las concentraciones de SBO y TBZ.

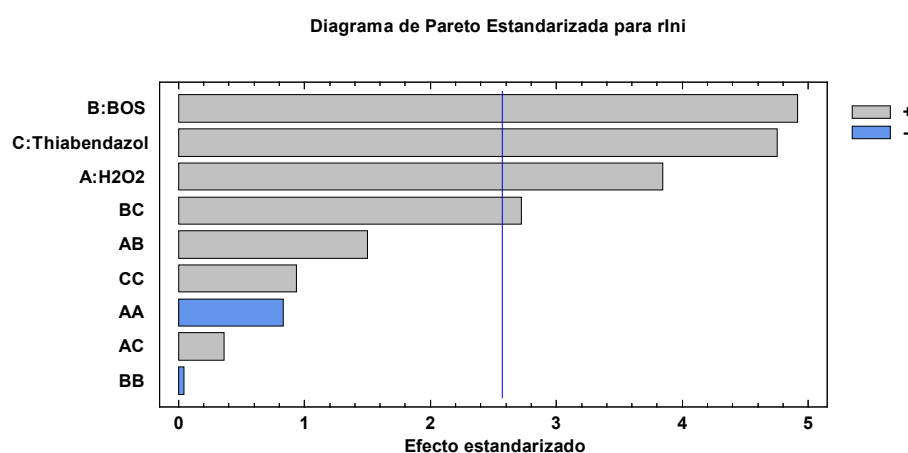
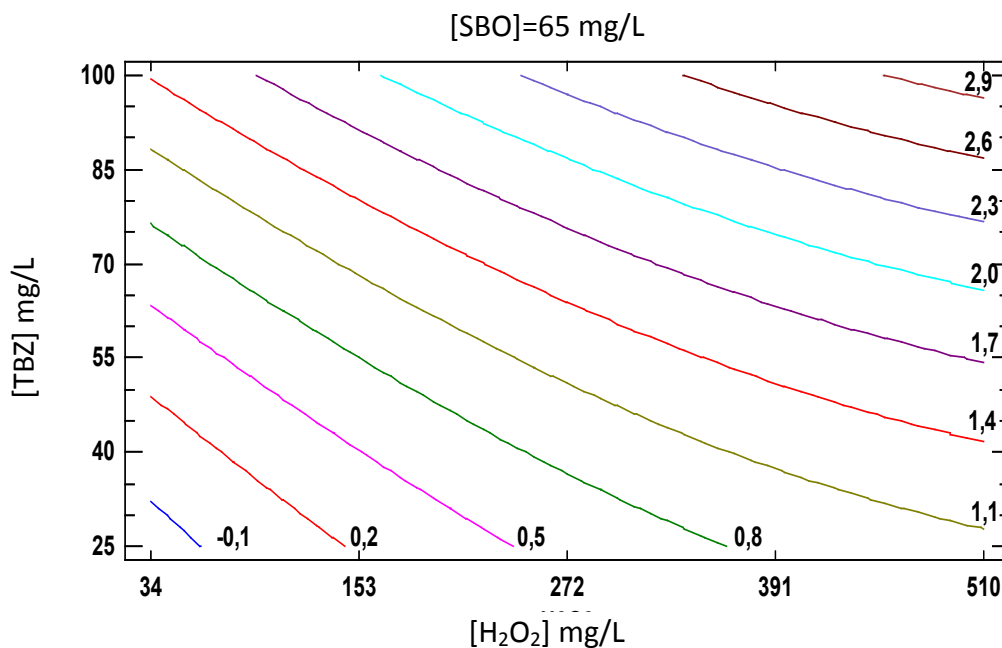


Figura 4-8. Diagrama de Pareto Estandarizado para el diseño experimental propuesto para r_{ini} .

El análisis de los resultados obtenidos para r_{ini} (expresada como mg de TBZ convertidos por minuto por litro) puede proporcionar información complementaria a los valores de $t_{50\%}$, ya que el tiempo requerido para disminuir la carga inicial en un 50% es un valor relativo que caracteriza la velocidad de transformación global mientras que la velocidad inicial es un parámetro absoluto que describe el comportamiento del sistema al principio del tratamiento.

De manera similar a la estrategia empleada para analizar la superficie de respuesta asociada a los valores de $t_{50\%}$, los gráficos de contorno para r_{ini} fueron obtenidos fijando cada uno de los parámetros en tres niveles diferentes. Cuando se mantuvo fija la concentración de SBO en los niveles alto y medio (65 y 40 mg/L), se pudo apreciar que la

reacción es más rápida para las mayores concentraciones de TBZ si hay suficiente disponibilidad de peróxido de hidrógeno (Figura 4-9). Esta tendencia es mucho menos pronunciada para bajas concentraciones de SBO. Cabe destacar que las superficies de contorno de la Figura 4-9 muestran un incremento cercano a un orden de magnitud (con valores entre 0,3 y 3 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$) en las velocidades iniciales a medida que tanto la concentración de TBZ como de H_2O_2 se incrementan. El mismo comportamiento se observa para el nivel central de SBO aunque la variación en las r_{ini} no es tan marcada (valores en el rango 0,3-1,8 $\text{mg}/(\text{L}\cdot\text{min})$). Por el contrario, para el nivel de SBO más bajo, no se encontraron variaciones significativas para r_{ini} en la región experimental observada.



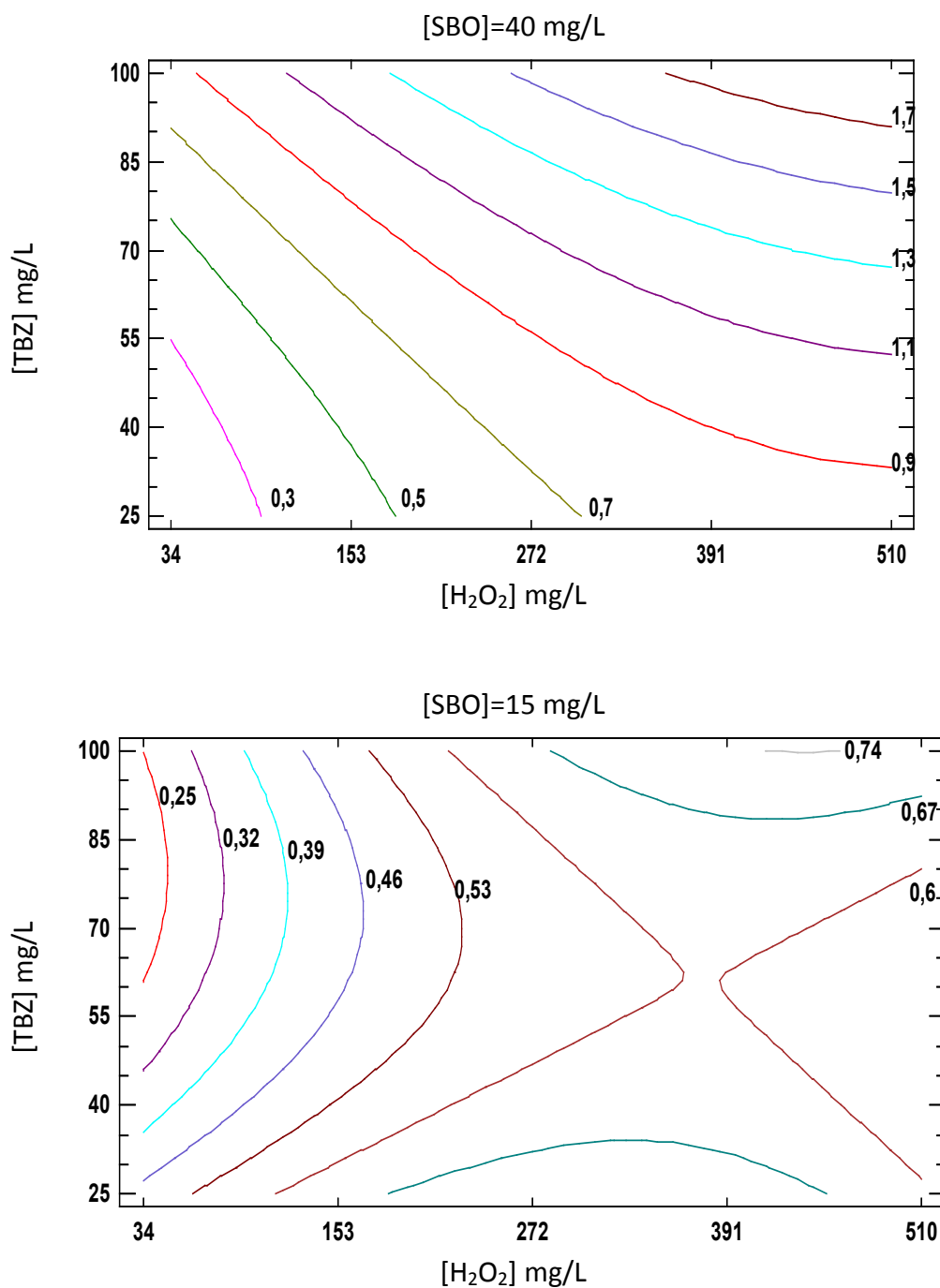
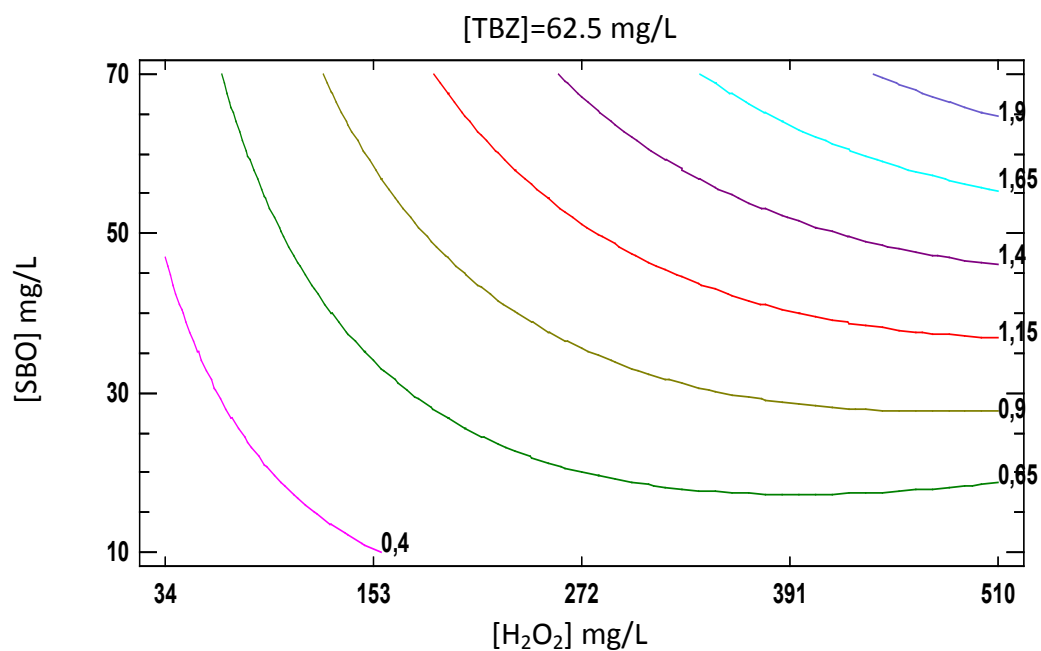
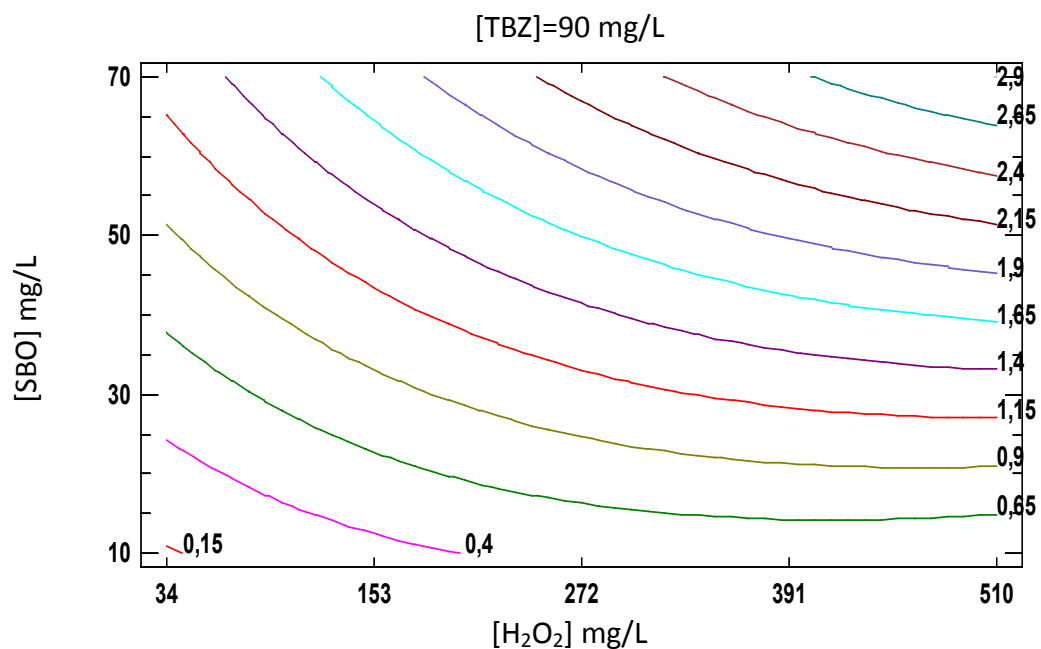


Figura 4-9. Gráficos de contorno para la respuesta r_{ini} obtenidos a partir de la Ecuación 4.5 para una concentración inicial de SBO fija.

Por otro lado, cuando se fijó la carga de TBZ en el nivel alto ($90 \text{ mg.L}^{-1}.\text{min}^{-1}$), se observó que las SBO tienen un claro efecto positivo, ya que la velocidad de la reacción se

incrementa con la concentración de aditivo. El mismo efecto se observa en una menor extensión en el nivel central de TBZ y es prácticamente despreciable para el nivel de TBZ bajo, en el que el sustrato se encuentra bastante por debajo de su solubilidad.



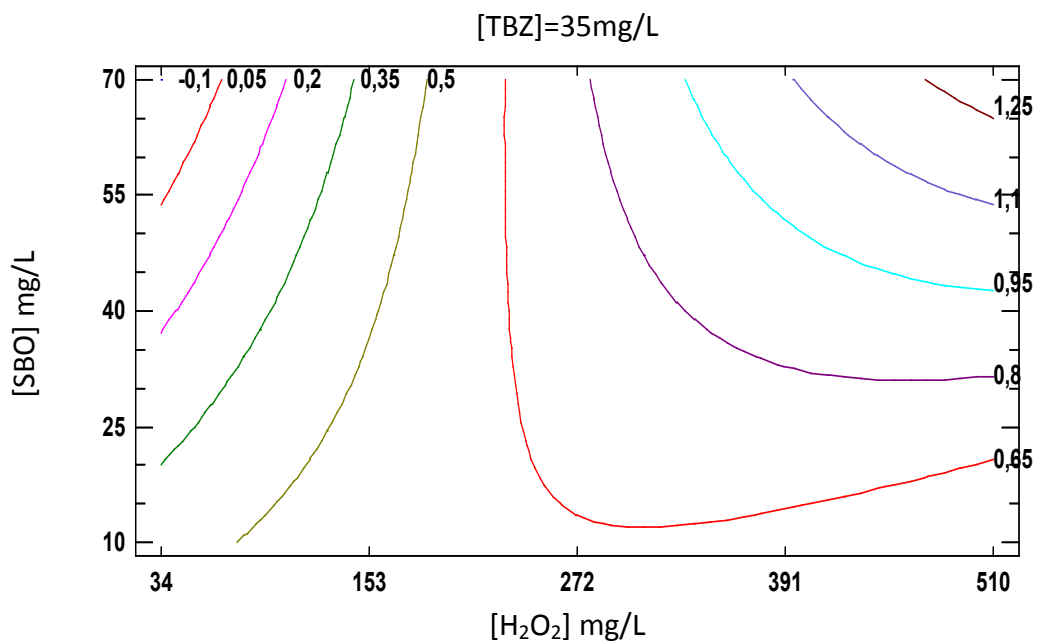
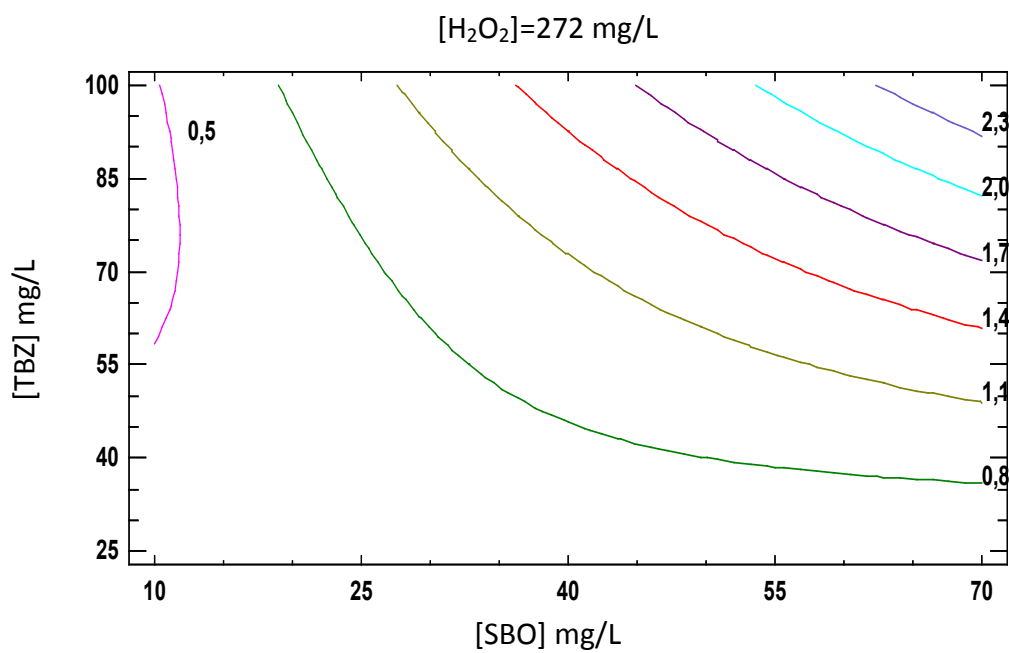
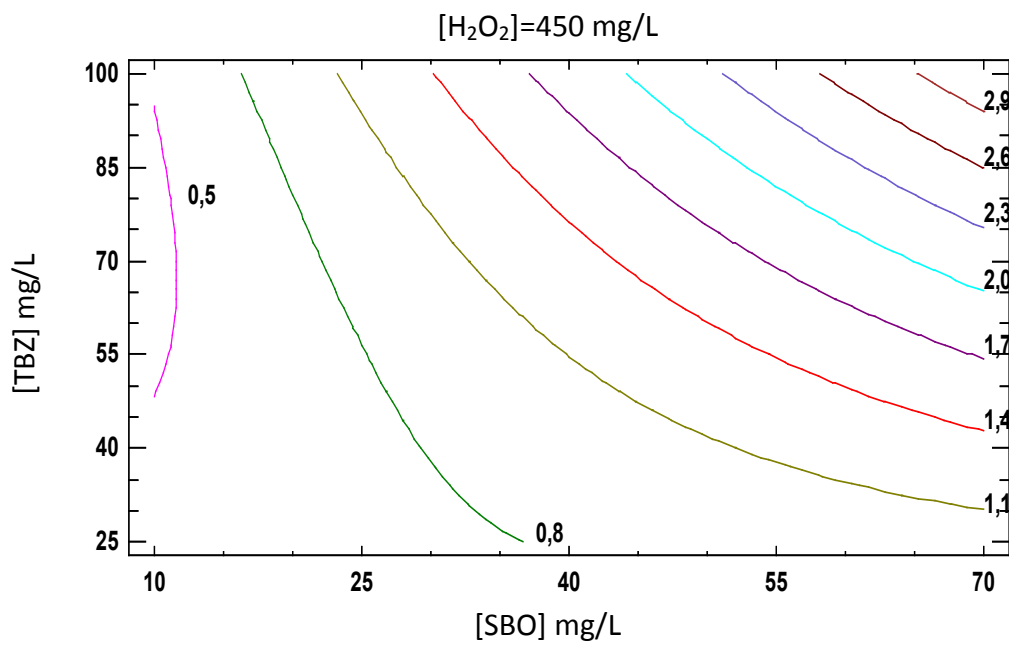


Figura 4-10. Gráficos de contorno para la respuesta r_{ini} obtenidos a partir de la Ecuación 4.5 para una carga inicial de TBZ fija.

Por último, cuando se fijó la concentración de peróxido de hidrógeno en los 3 niveles, se observó una fuerte interacción entre la cantidad de TBZ y la concentración de SBO en todos los casos, siendo la reacción más rápida en la región experimental en la que se emplearon altos niveles tanto de SBO como de TBZ.



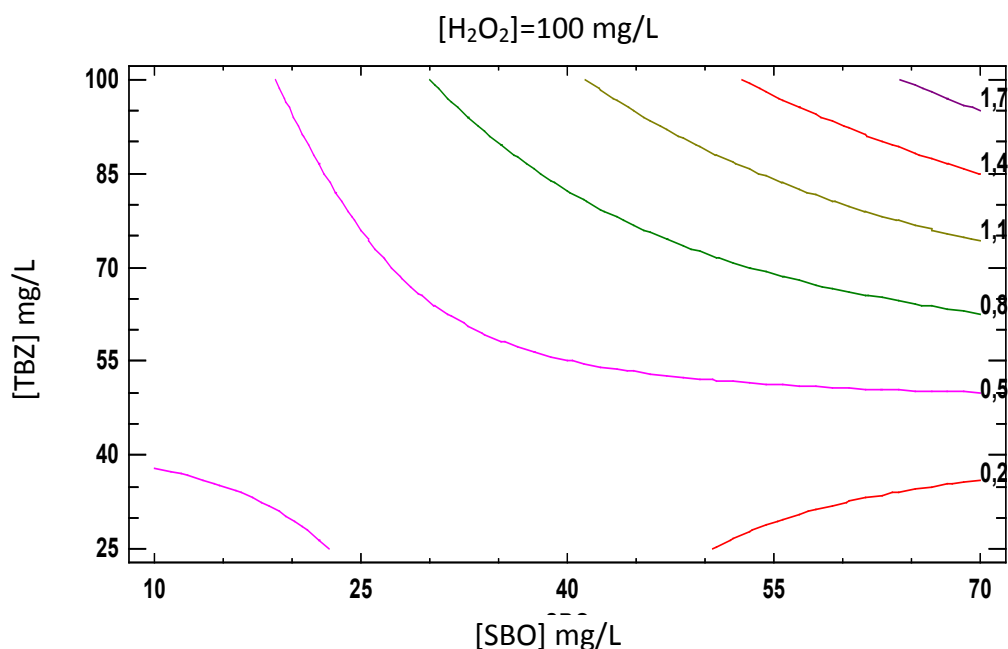


Figura 4-11. Gráficos de contorno para la respuesta r_{ini} obtenidos a partir de la Ecuación 4.5 para una concentración inicial de H_2O_2 fija.

A partir del análisis del conjunto de resultados se puede establecer que las SBO tienen un papel positivo en la descomposición del TBZ cuando la carga de contaminante es cercana o mayor a su límite de solubilidad, mientras que no es tan evidente para concentraciones de TBZ por debajo de la misma. Estas tendencias se evidencian más claramente cuando se analizan los valores de r_{ini} y son menos pronunciadas para la superficie construida con los valores de $t_{50\%}$.

Resulta importante destacar que la mejora en las velocidades de degradación del TBZ observada al incrementar las concentraciones de SBO difiere sustancialmente del comportamiento reportado para otros contaminantes tales como pesticidas o fármacos^[9]. En estos sistemas se observó un óptimo en la concentración de SBO y, por encima de ese punto, una posterior adición de dicha sustancia fue perjudicial para el rendimiento del proceso. Este comportamiento fue atribuido tanto a la competencia entre las SBO y el contaminante por las especies reactivas como a los efectos de filtro interno ejercidos por la coloración de las sustancias empleadas como aditivo, ya que para altas concentraciones

de SBO ambos efectos se tornan más importantes que la mejora en la generación de especies reactivas debida a la estabilización del catalizador en solución por parte de las SBO. Sin embargo, el presente trabajo demuestra que, para cargas de TBZ cercanas o superiores a su límite de solubilidad, el incremento en las concentraciones de SBO tiene un efecto positivo en las cinéticas de degradación del contaminante aún para condiciones en las que se esperaría observar lo contrario. Este comportamiento podría estar relacionado con la capacidad de las SBO de actuar como surfactantes, ya que la presencia de los mismos podría incrementar la solubilidad aparente del TBZ y favorecer su contacto con las especies reactivas generadas en el medio de reacción.

4.3.2. Efecto de la Temperatura

En todos los experimentos foto-Fenton presentados previamente para los sistemas Fe(III)/TBZ/SBO/H₂O₂, la temperatura del sistema se mantuvo siempre en un valor de 25 ± 1 °C. Sin embargo, la temperatura de trabajo puede ser una variable muy importante a tener en cuenta^[24]. Es bien conocido que a medida que aumenta la temperatura de trabajo, debido a que aumentan los valores de las constantes de velocidad de muchas de las reacciones de oxidación asociadas al mecanismo de Fenton^[25], el proceso de degradación puede resultar favorecido. Sin embargo, al aumentar la temperatura de trabajo también aumenta la precipitación de hidróxidos de Fe(III), debido a la disminución del valor del K_{ps} de las especies férricas^[26]. Por lo antedicho, es importante conocer el efecto de la temperatura en el comportamiento del sistema. Cabe destacar que muchas industrias tienen una temperatura elevada en sus procesos de producción, por lo que si el incremento de temperatura resultara favorable para el tratamiento de contaminantes no sería necesario aplicar un aporte energético extra para operar a temperaturas por encima de la temperatura ambiente.

Con estas ideas en mente se realizaron ensayos foto-Fenton por duplicado a tres temperaturas distintas en condiciones de carga inicial de TBZ por encima de su valor de

solubilidad (75 mg/L a pH = 5). La concentración de SBO empleada fue de 100 mg/L y la concentración de H_2O_2 fue 400 mg/L, cercana al valor óptimo obtenido de las superficies de respuesta del diseño experimental realizado. La concentración de Fe(III) inicial fue de 5 mg/L al igual que en todos los ensayos previos. Tanto la concentración de peróxido de hidrógeno como de Fe total fueron monitoreadas a diferentes tiempos durante las cinéticas debido a la posibilidad de que se agoten rápidamente al aumentar la temperatura de trabajo.

Las temperaturas a las que se realizaron los experimentos fueron 28, 34, 40, 46 y 52°C (± 1 °C). En cada uno de los ensayos realizados se controló la temperatura en todo momento, y se monitorearon variables tales como: el pH, la concentración de H_2O_2 y la carga de hierro total. Además se tomaron muestras a diferentes tiempos preestablecidos que fueron analizadas por UPLC. Paralelamente, para cada una de las cinéticas estudiadas, se registraron los espectros UV-vis en función del tiempo. Los valores normalizados de la absorbancia a 298 nm (máximo de absorción del TBZ) en función del tiempo, obtenidos para las diferentes temperaturas de trabajo, se presentan en la Figura 4-12.

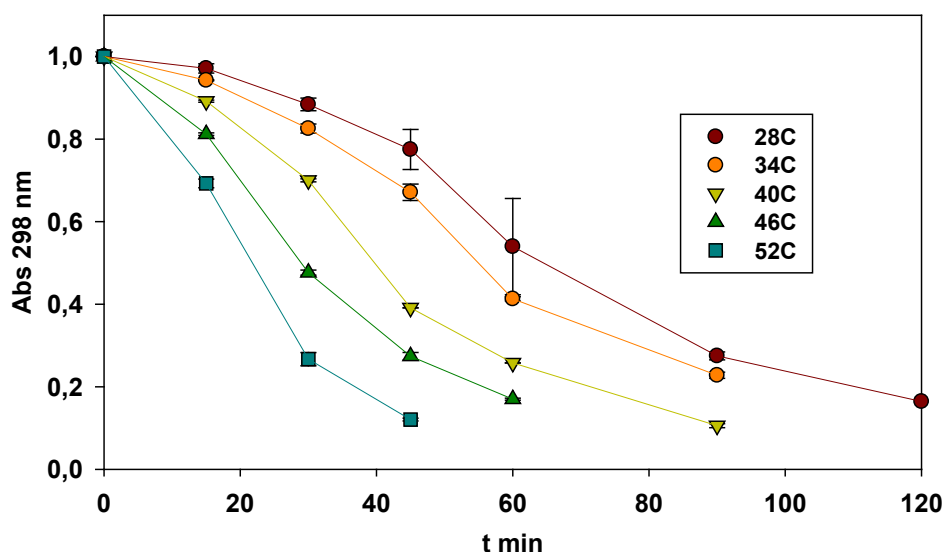


Figura 4-12. Absorbancia Relativa a 298 nm para los sistemas Fe(III)/TBZ/SBO/ H_2O_2 a diferentes temperaturas.

Como puede observarse, a medida que aumenta la temperatura, la absorbancia a 298 nm disminuye cada vez más rápido, indicando que la velocidad de degradación del TBZ crece con la temperatura ya que la contribución de las SBO a la absorbancia total es mucho menor que la del TBZ. Esta tendencia fue confirmada por los datos registrados mediante la técnica UPLC que se muestran en la Figura 4-13.

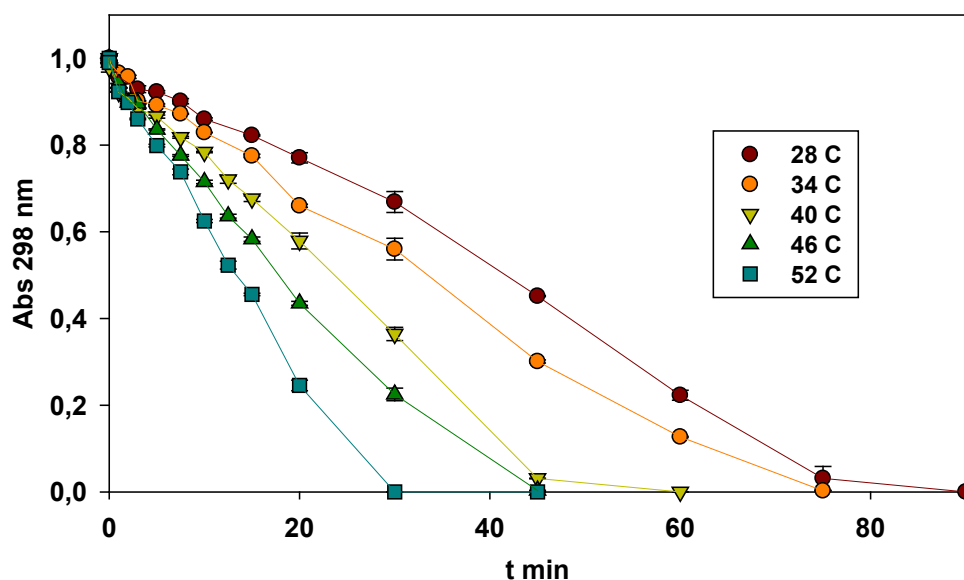


Figura 4-13. Perfiles de concentración relativa de TBZ obtenidos por UPLC en función del tiempo a diferentes temperaturas para sistemas Fe(III)/TBZ/SBO/H₂O₂.

Dado que se emplearon concentraciones de SBO en exceso, puede asegurarse que el Fe(III) se encuentra prácticamente todo complejoado a lo largo de la cinética y por lo tanto el efecto de la formación de hidróxidos férricos puede despreciarse. Esto se evidencia en la Tabla 4-2, donde puede observarse que la concentración de hierro en solución se mantiene constante y con un valor cercano al inicial a lo largo de todos los ensayos.

Tabla 4-2. Concentración de Fe total en función del tiempo para el sistema Fe(III)/TBZ/SBO/H₂O₂ a diferentes Temperaturas.

t / min	[Fe _{Tot}]/mg.l ⁻¹ T = 28 C	[Fe _{Tot}]/mg.l ⁻¹ T = 34 C	[Fe _{Tot}]/mg.l ⁻¹ T = 40 C	[Fe _{Tot}]/mg.l ⁻¹ T = 46 C	[Fe _{Tot}]/mg.l ⁻¹ T = 52 C
0	6,24	6,18	6,52	6,22	6,35
15	6,04	6,14	6,24	6,14	6,21
30	5,93	5,66	6,04	6,01	6,28
45	6,10	5,84	6,42	6,28	5,98
60	5,87	5,71	6,07	5,92	6,23
75	6,26	6,02	6,33	6,21	6,30

Adicionalmente, durante las cinéticas se monitoreó la evolución temporal del pH. Como se ha explicado previamente, a medida que la reacción transcurre, se van formando productos ácidos que hacen que el pH del medio vaya disminuyendo desde su pH inicial 5,0 hasta un valor de pH cercano a 3,0. Por lo tanto, una manera indirecta de comparar el comportamiento cinético a diferentes temperaturas es a través de la evolución del pH de la solución, tal como se grafica en la Figura 4-14.

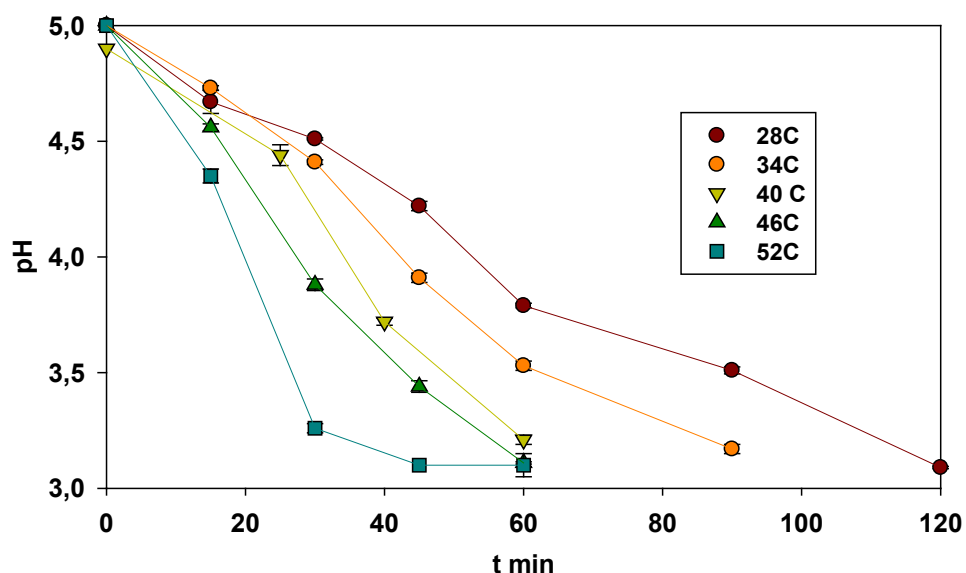


Figura 4-14. Perfiles de pH en función del tiempo para sistemas Fe(III)/TBZ/SBO/H₂O₂ a diferentes temperaturas.

Como es habitual en los sistemas que presentan comportamientos de tipo autocatalítico, el pH de la mezcla de reacción tiene una evolución lenta al principio, durante las etapas de inducción, para luego disminuir rápidamente cuando la cinética entra en su etapa catalítica y llegar hasta un pH cercano a 3,0 en el que se mantiene prácticamente constante hasta que la reacción se detiene.

Cabe mencionar que la concentración de peróxido de hidrógeno fue monitoreada a través del reactivo peroxitest, y en ningún caso su concentración se encontró por debajo de los 100 mg/L luego de 90 minutos de tiempo de reacción, por lo que puede asegurarse que la concentración de H_2O_2 no fue un factor limitante para el comportamiento cinético del sistema a pesar del incremento en las velocidades de reacción al aumentar la temperatura.

A partir de los datos de UPLC obtenidos se calcularon las velocidades iniciales (v_{ini}) de consumo de sustrato para cada temperatura. En todos los casos se asumió una dependencia lineal de la concentración con el tiempo durante los primeros 20 minutos, tal como se muestra en la Figura 4-15.

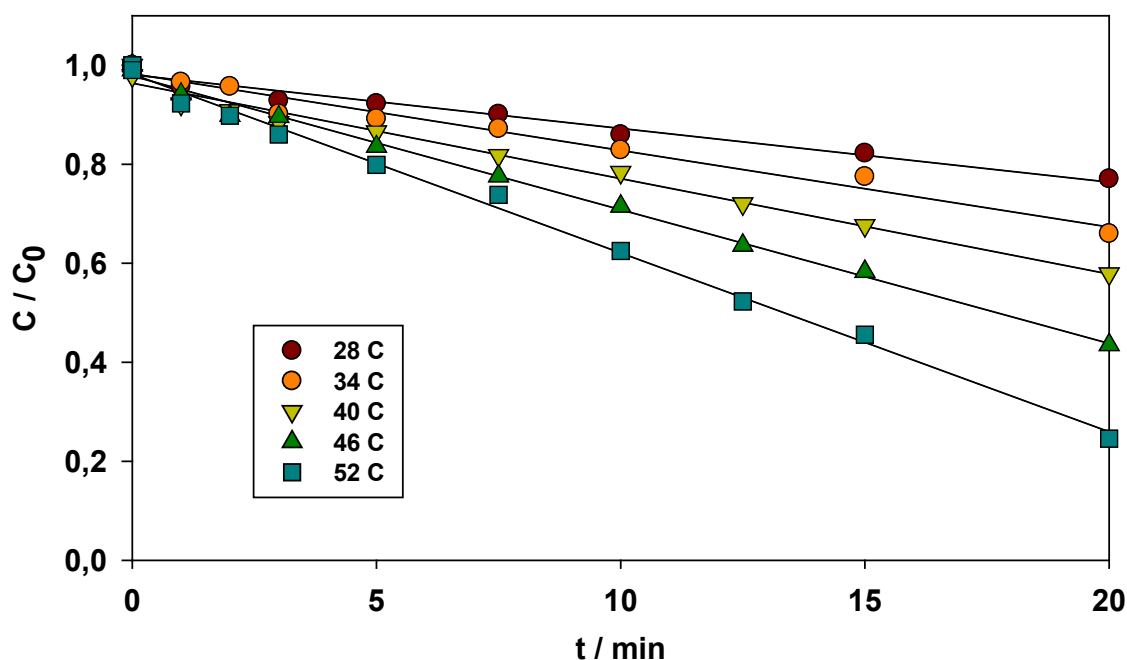


Figura 4-15. Ajuste lineal de los perfiles cinéticos obtenidos por UPLC a diferentes temperaturas.

A partir de los datos obtenidos, se procedió a calcular la energía de activación aparente (E_a) para el tratamiento del Tiabendazol en este sistema. La energía de activación se obtuvo a partir de la ecuación de Arrhenius (Ecuación 4.6), que relaciona las velocidades iniciales de reacción con la temperatura.

$$\ln(v_{ini}) = \ln(\phi) - E_a/RT$$

Ecuación 4.6

donde R es la constante de los gases, T la temperatura absoluta y ϕ es un factor relacionado tanto con la frecuencia de las colisiones entre moléculas como con las condiciones de pH, fuerza iónica y concentraciones iniciales de reactivos.

La Figura 4-16 muestra que, dentro del rango experimental analizado, el $\ln v_{ini}$ depende linealmente de $1/T$. A partir de la pendiente de la recta obtenida ($-E_a/R$) se pudo obtener un valor para la energía de activación del proceso, $E_a = 9,7919$ kcal/mol, que resulta comparable a las energías de activación obtenidas para sistemas tipo-Fenton operados a pH = 2,8^[27].

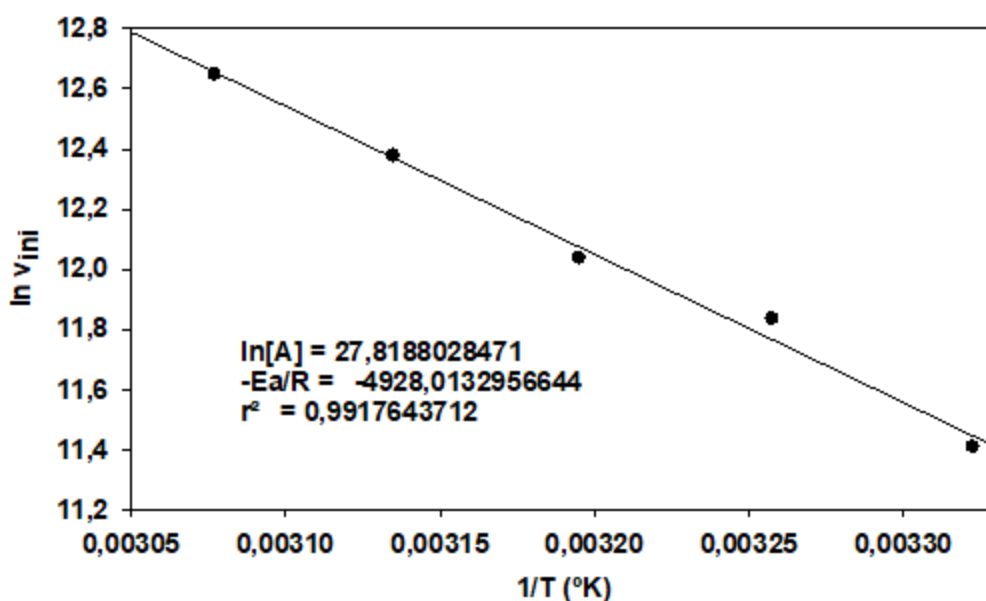


Figura 4-16. Gráfico de Arrhenius para las velocidades iniciales de degradación del TBZ a diferentes Temperaturas.

4.3.3. Estudios de interacción

4.3.3.1. Titulación del Tiabendazol

Debido a que el papel positivo de las SBO en la degradación de suspensiones de TBZ en sistemas foto-Fenton modificados podría ser atribuido a algún tipo de interacción entre el aditivo y el contaminante se desarrollaron investigaciones adicionales para caracterizar posibles interacciones en los sistemas catalizador/contaminante/aditivo.

En ese contexto, en una primera etapa se hizo un estudio del comportamiento espectroscópico del Tiabendazol en solución acuosa empleando tanto espectroscopía de absorción UV-vis como espectroscopía de fluorescencia en estado estacionario.

En la Figura 4-17, se muestran los espectros UV-vis del TBZ a pH = 3,0 y 7,0, correspondientes a las formas protonada (TBZ H⁺) y neutra (TBZ Neutra) del TBZ.

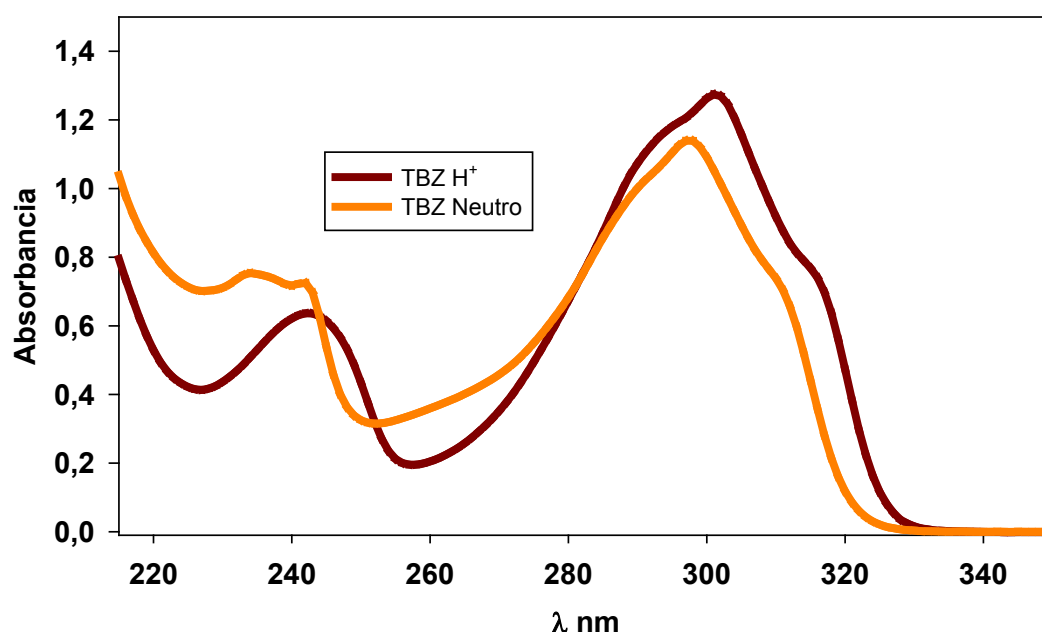
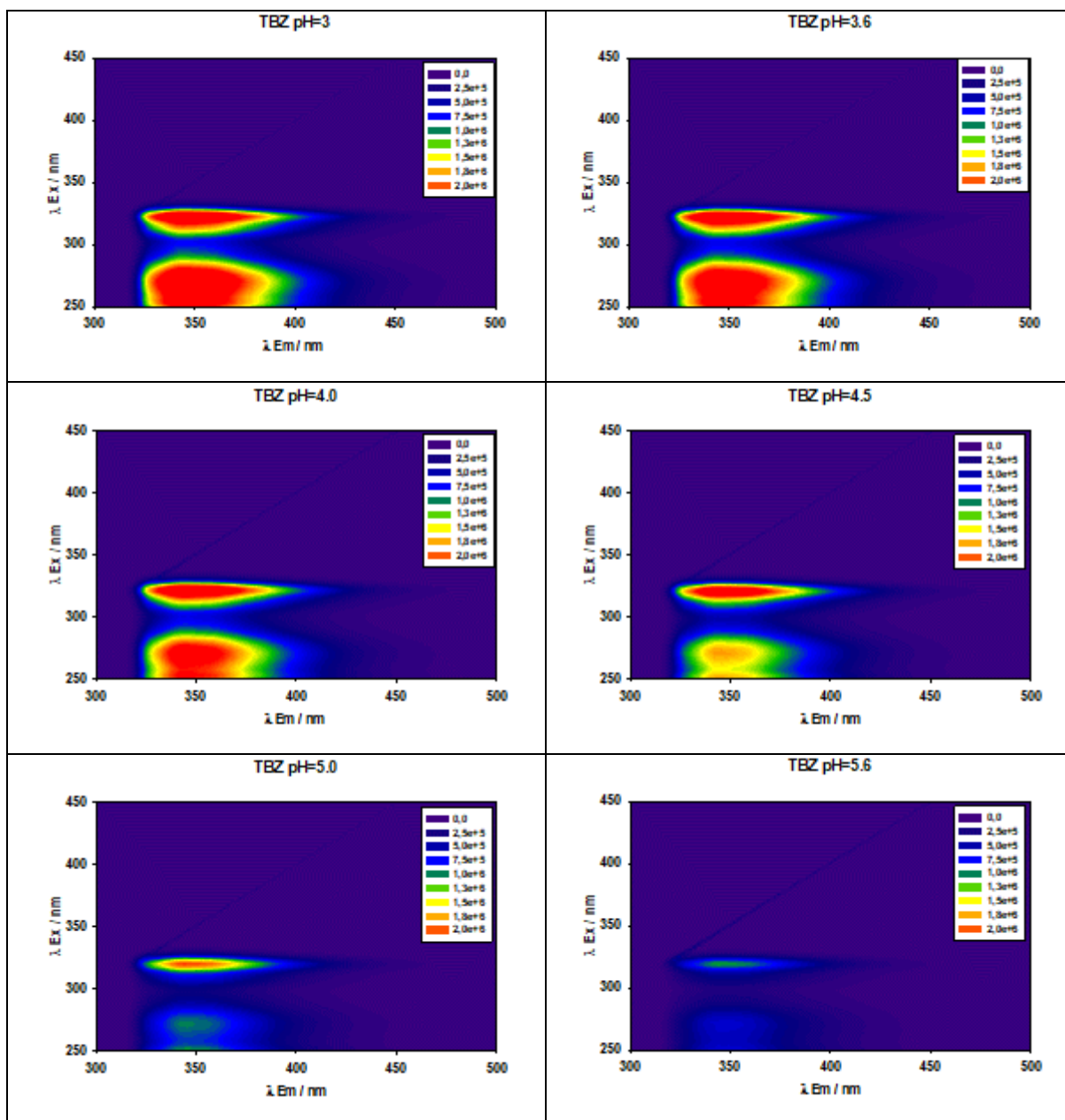


Figura 4-17. Espectros de Absorción UV-vis del Tiabendazol a pH = 3,0 y 7,0.

Posteriormente, se registraron las matrices de excitación-emisión (EEMs) de soluciones acuosas de TBZ = 20 mg/L a diferentes pHs (Figura 4-18).



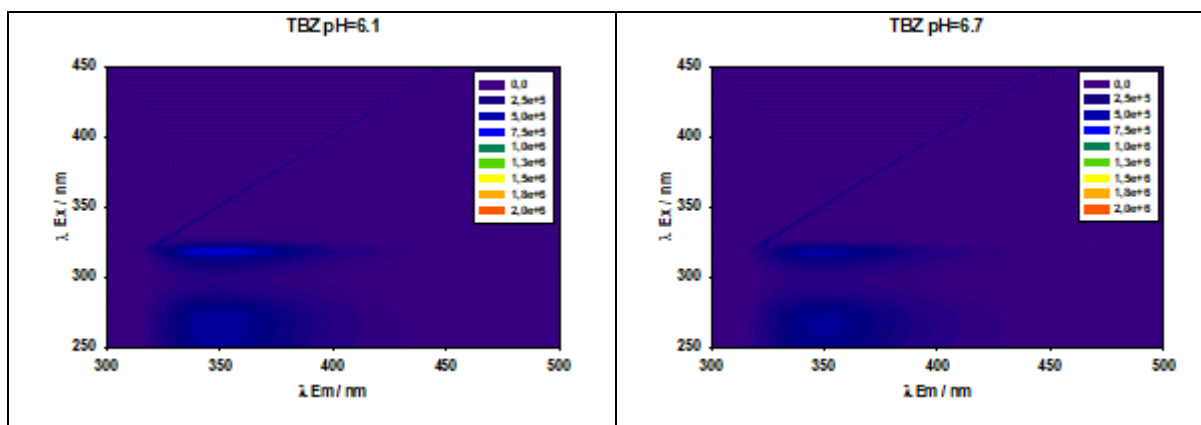


Figura 4-18. EMM corregidas por absorbancia de soluciones de TBZ a diferentes pHs en solución acuosa.

El conjunto de EEMs presentado en la Figura 4-18 fue procesado mediante el Análisis Paralelo de Factores. Para una correcta reproducción del arreglo de tres vías conteniendo las EEM registradas a diferentes valores de pH fueron necesarias 3 contribuciones. Dos de estos tres factores se identificaron como las formas ácida y neutra del TBZ con máximos de emisión en 344 y 350 nm, respectivamente. Por otro lado, la resolución mostró evidencia no sólo de la existencia del equilibrio ácido-base, sino también de la participación de un nuevo fenómeno a valores de pH por encima del pKa, que de acuerdo con la literatura es de 4,64^[28]. El análisis de los perfiles absolutos de emisión correspondientes a cada factor muestra una disminución de la emisión total de las soluciones de TBZ al incrementar el pH desde 3 hasta 6,7, que va acompañada de la desaparición de la emisión de la forma ácida y de un incremento inicial de la contribución de la forma básica. Sin embargo, para valores de pH mayores al pKa, la emisión de la forma básica comienza a decrecer en lugar de mantenerse constante y este decaimiento coincide con un aumento en la contribución del tercer factor. En este punto es interesante remarcar que, en el mismo intervalo de valores de pH, se observó también un aumento en la intensidad de la dispersión Rayleigh, hecho comúnmente observado en matrices registradas para muestras que presentan material coloidal o en suspensión^[29]. Por lo tanto, en principio el factor adicional proporcionado por el modelo PARAFAC podría

corresponder a moléculas de TBZ que comienzan a asociarse (formando dímeros, trímeros, etc.) debido al incremento de la concentración de la forma neutra TBZ, que es menos soluble que la forma ácida $TBZH^+$.

En la Figura 4-19 se muestran los perfiles espectrales y las contribuciones relativas de cada factor en función del pH, obtenidos usando el algoritmo PARAFAC.

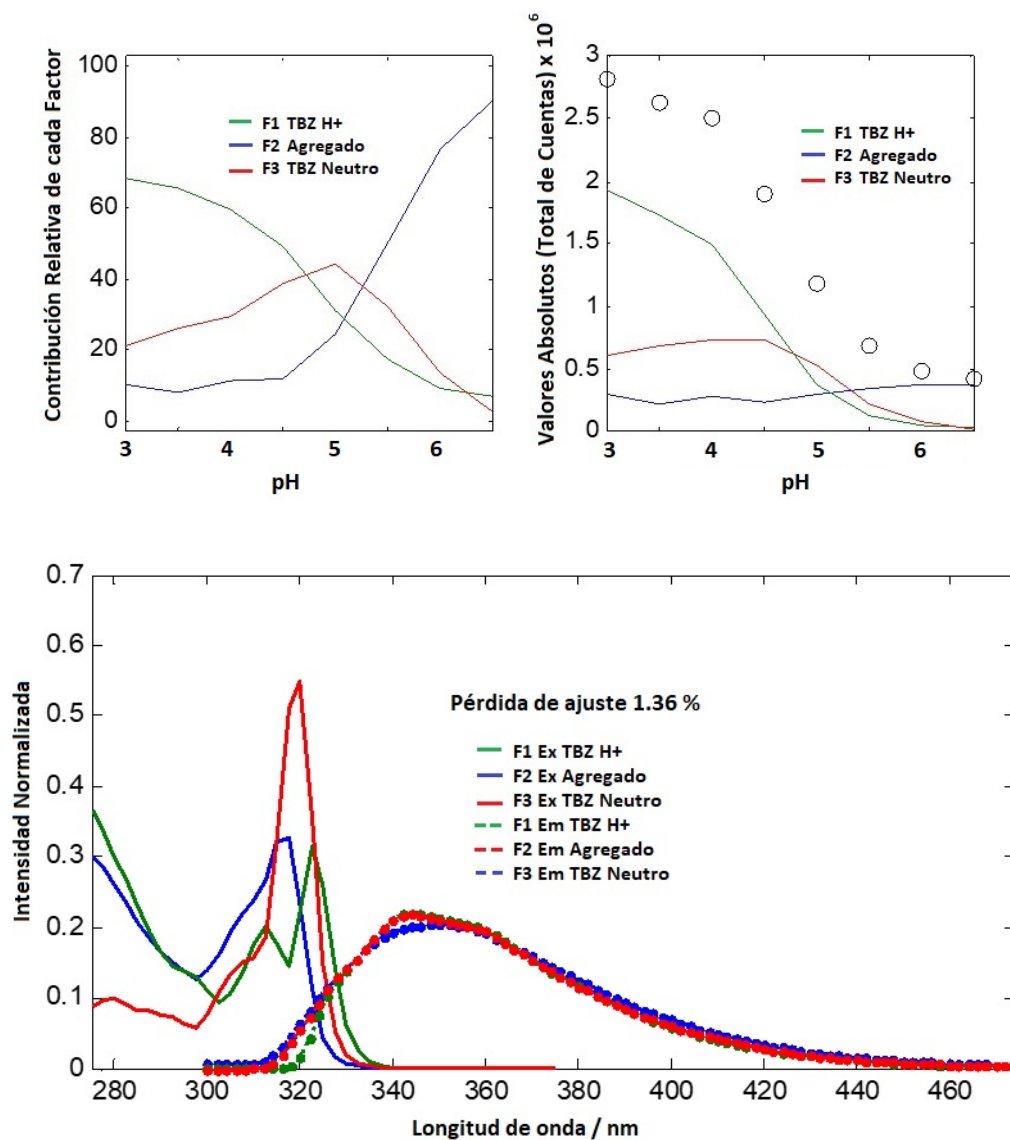


Figura 4-19. a) Contribución porcentual a la emisión de cada uno los factores empleados en cada una de las diferentes matrices. b) Contribución a la emisión total de cada uno los factores empleados en cada una de las diferentes matrices. c) Espectros de excitación (-) y de emisión (--) de los diferentes factores empleados para simular las matrices de emisión y excitación mediante PARAFAC en sistemas conteniendo soluciones acuosas de Tiabendazol entre pHs 3,0 y 6,7.

4.3.3.2. Sistema conteniendo TBZ y SBO

Tomando en consideración los resultados obtenidos en los ensayos de degradación de TBZ mediante sistemas foto-Fenton asistidos por la presencia de SBO, la primera hipótesis que se elaboró fue la posible formación de un complejo entre el TBZ y las SBO debido a que estas últimas poseen una gran variedad de grupos funcionales capaces de interactuar con el TBZ. Para poner a prueba esta hipótesis se realizaron, en primer lugar, ensayos empleando espectrofotometría UV-vis. En principio, si se formara un complejo SBO-TBZ, deberían observarse cambios en el espectro UV-vis del TBZ por el agregado de cantidades crecientes de SBO. En consecuencia, se registraron los espectros UV-vis de diferentes soluciones conteniendo 5 mg/L de TBZ en presencia de cantidades crecientes de SBO (Figura 4-20). En la inserción de la Figura 4-20 se muestra que las absorbancias a 299 nm presentan un incremento lineal con la concentración de SBO. Este comportamiento podría corresponder a la contribución debida a la macromolécula y por lo tanto no permite evidenciar la formación de complejos entre el TBZ y las SBO.

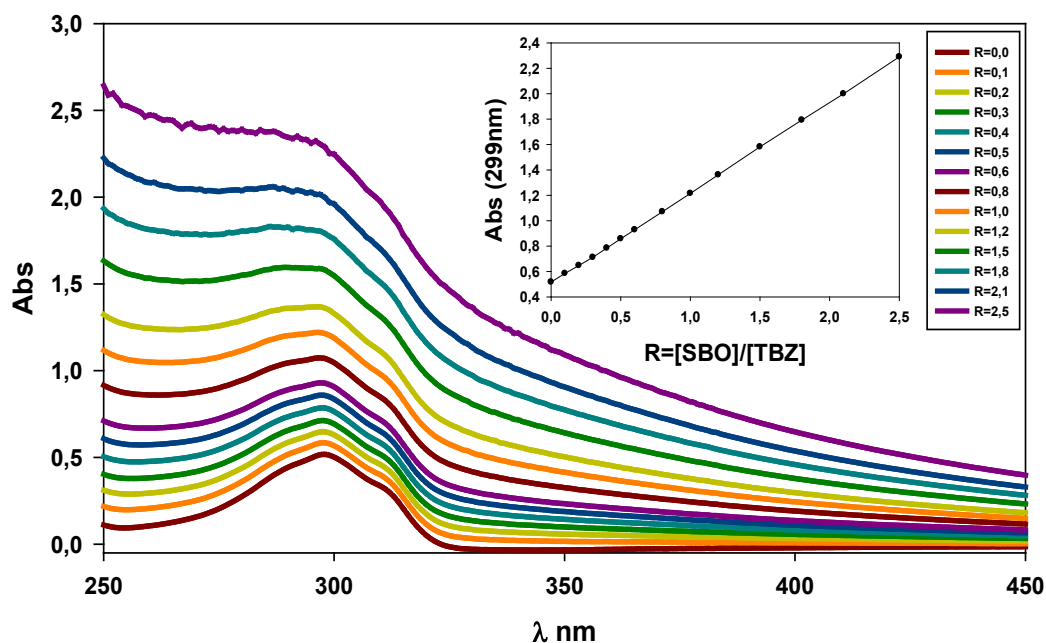


Figura 4-20. Espectros de absorción UV-vis para sistemas conteniendo TBZ=5 mg/L y diferentes concentraciones de SBO entre 0 y 15 mg/L a pH=5.

En segundo lugar, se planteó la posibilidad de que se produzca alguna interacción SBO-TBZ al irradiar el sistema con luz UV-vis, es decir involucrando algún estado excitado del TBZ. Con el objeto de testear esta segunda hipótesis se emplearon medidas de fluorescencia resuelta en el tiempo. En este contexto, se preparó una nueva serie de soluciones en idénticas condiciones a las del experimento anterior. Para cada una de las soluciones se midieron los decaimientos de la emisión a 350 nm (máximo de emisión del TBZ) luego de la excitación con un nano-led de 295 nm (longitud de onda cercana al máximo de absorción del TBZ). Los perfiles de decaimiento fueron ajustados con una ecuación monoexponencial y a partir de las constantes de velocidad se obtuvieron los tiempos de vida correspondientes. Los tiempos de vida observados se encontraron en el rango de 1,00 y 1,09 ns. Posteriormente, se empleó la ecuación de Stern-Volmer (Ecuación 4.7) para evaluar la constante de desactivación dinámica (K_{svd}). El valor obtenido para K_{svd} fue nulo ya que, dentro del error experimental, los tiempos de vida se mantuvieron constantes para todas las muestras (Figura 4-21).

$$\frac{\tau_o}{\tau} = 1 + K_{svd}[Q] = 1 + k_q \tau_F^o [Q] \quad \text{Ecuación 4.7}$$

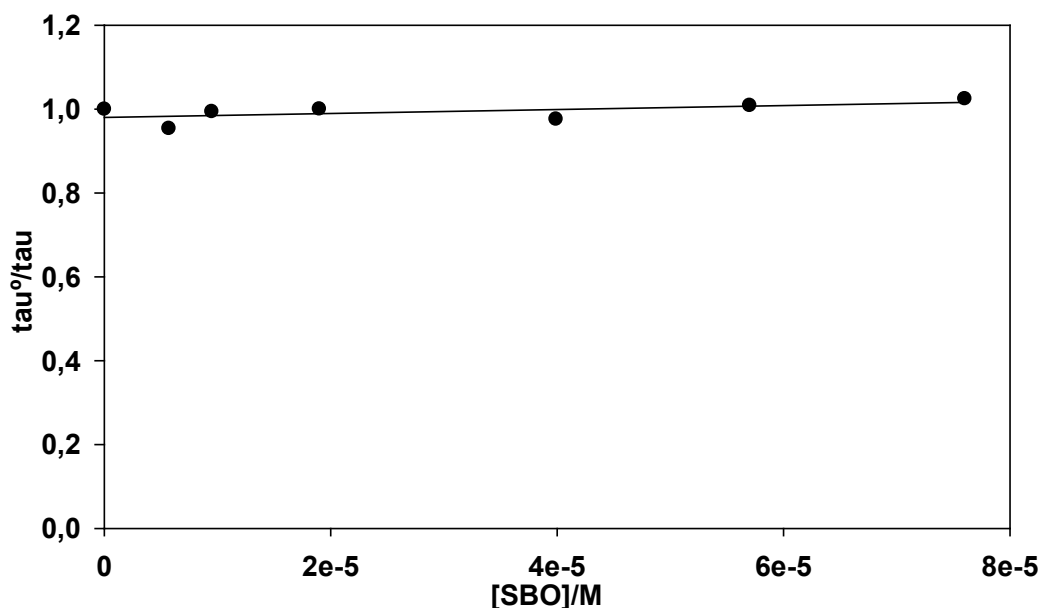


Figura 4-21. Tiempos de vida normalizados en función de la concentración de [SBO]. Gráfico de Stern-Volmer.

Debido a que en ninguno de los dos ensayos previamente descritos se observó una evidencia clara de la existencia de una interacción entre las SBO y el TBZ, se realizaron medidas de fluorescencia estacionaria sobre la misma serie de muestras.

En primer lugar, se evaluaron las integrales de las intensidades de emisión entre 300-600 nm para las diferentes muestras excitando a una longitud de onda de 295 nm. A partir de los valores registrados se empleó la representación de Stern-Volmer (Figura 4-22) para evaluar el efecto de la presencia de SBO sobre la fluorescencia estacionaria del TBZ.

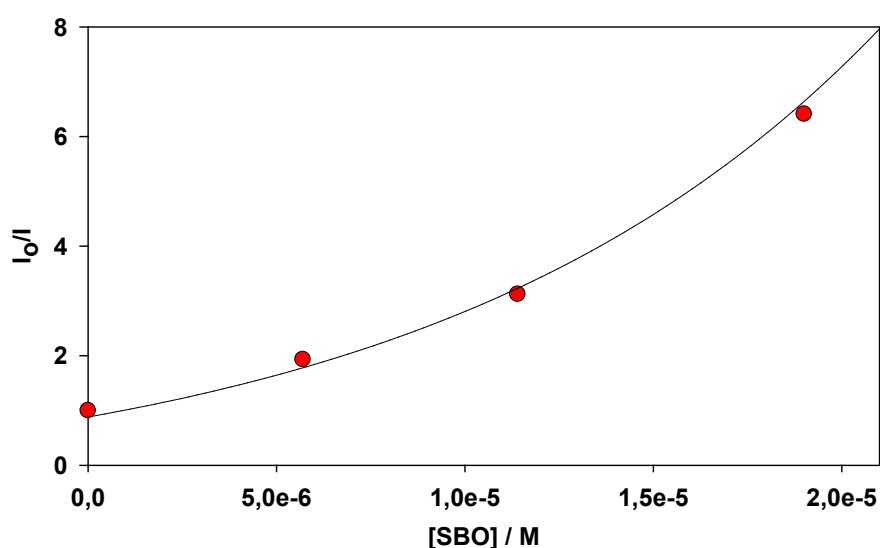
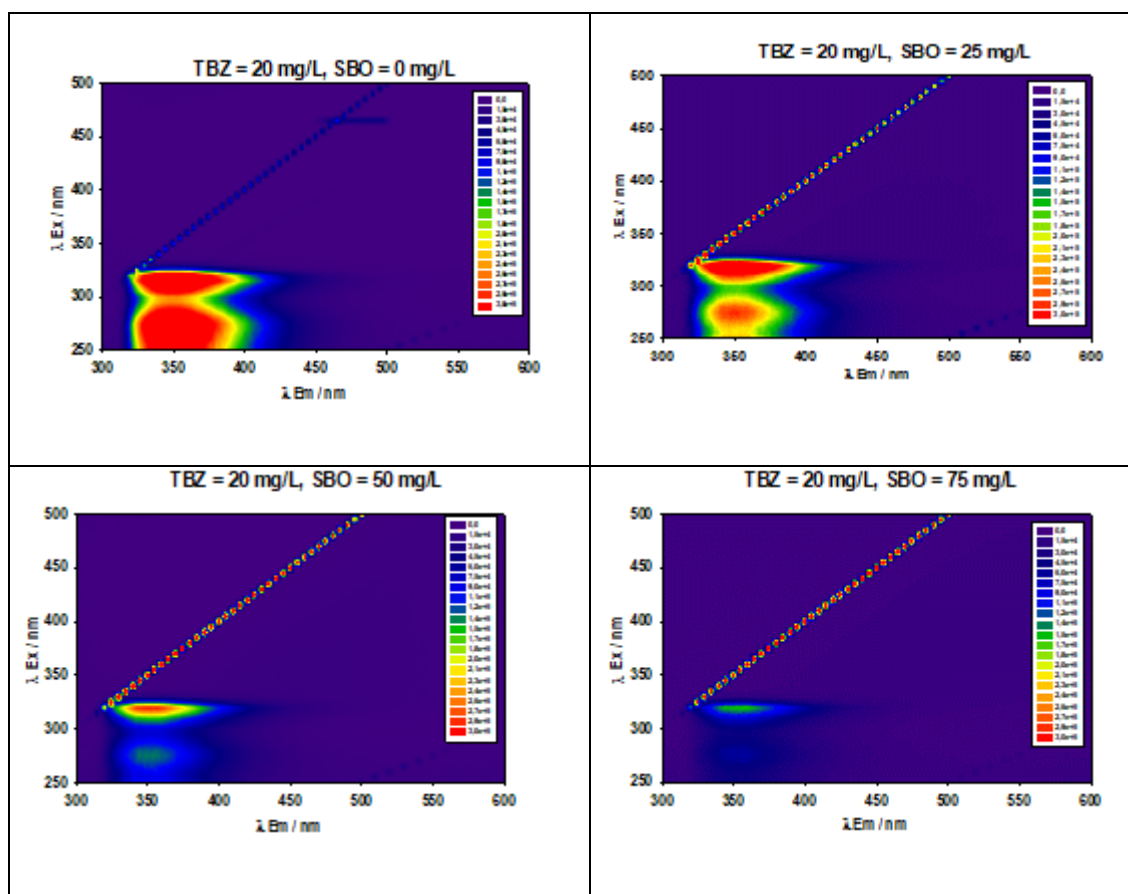


Figura 4-22. Intensidad relativa de emisión en correspondiente a la excitación a 295 nm integrada sobre toda la banda de emisión (300-600 nm), en función de la concentración de [SBO] para distintas matrices conteniendo TBZ = $1,9 \times 10^{-5}$ M y concentraciones de SBO entre 0 y $1,9 \times 10^{-5}$ M. Gráfico de Stern-Volmer.

La Figura 4-22 muestra una clara atenuación de la emisión de fluorescencia a medida que aumenta la concentración de SBO. Teniendo en cuenta que las SBO no afectan los tiempos de vida (Figura 4-21), los resultados indican un quenching de tipo estático y por lo tanto sugieren la existencia de alguna clase de interacción entre el TBZ y las SBO en el estado fundamental.

Teniendo presente este resultado, se hicieron nuevas medidas de fluorescencia en estado estacionario. En este caso, se registraron matrices de excitación-emisión de soluciones conteniendo 20 mg/L de TBZ y concentraciones crecientes de SBO (0, 25, 50, 75 y 100 mg/L) a pH = 5,0. El hecho de que no se hayan observado indicios de alguna interacción por espectrofotometría UV-vis pero si por fluorescencia en estado estacionario, sugiere que las variaciones espectrales asociadas a este sistema pueden resultar sutiles. En consecuencia, en esta serie de medidas se empleó una mayor resolución para registrar las EEM de fluorescencia, que fueron barridas empleando intervalos de 2 nm tanto en excitación como en emisión.

Las EEM obtenidas, luego de aplicar las correcciones a los efectos de filtro interno correspondientes, se muestran en la Figura 4-23.



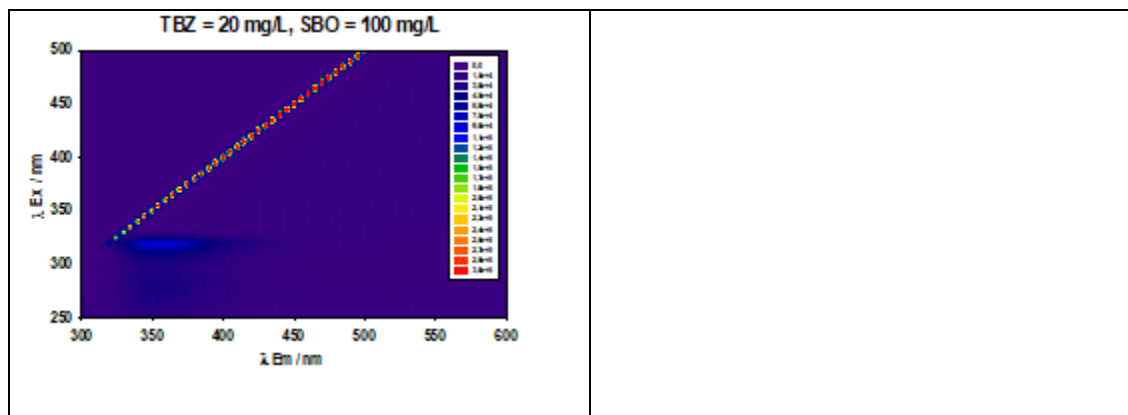


Figura 4-23. EMM corregidas por absorbancia obtenidas para soluciones de TBZ en presencia de cantidades crecientes de SBO.

En línea con lo observado previamente, los resultados muestran que al aumentar la concentración de SBO la intensidad de emisión de las EEM disminuye drásticamente. Asimismo, en la en la Figura 4-23 puede observarse otro efecto más sutil: a medida que aumenta la concentración de SBO las manchas de emisión centradas cerca de los 350 nm se desplazan ligeramente hacia mayores longitudes de onda de emisión.

Este último comportamiento no es fácil de apreciar a simple vista, y con el objetivo de obtener una mayor información acerca de la composición del sistema bajo diferentes condiciones, se realizó un análisis de las EEM con el algoritmo PARAFAC. Las EEMs obtenidas manteniendo fija la concentración de TBZ pero variando la concentración de SBO pudieron ser adecuadamente ajustadas con un modelo que consta de 5 factores. Los espectros de emisión y excitación resueltos mediante el algoritmo PARAFAC se presentan en la Figura 4-24. Por otra parte, la Figura 4-25 muestra la contribución de cada componente a la emisión total en función de la concentración de SBO.

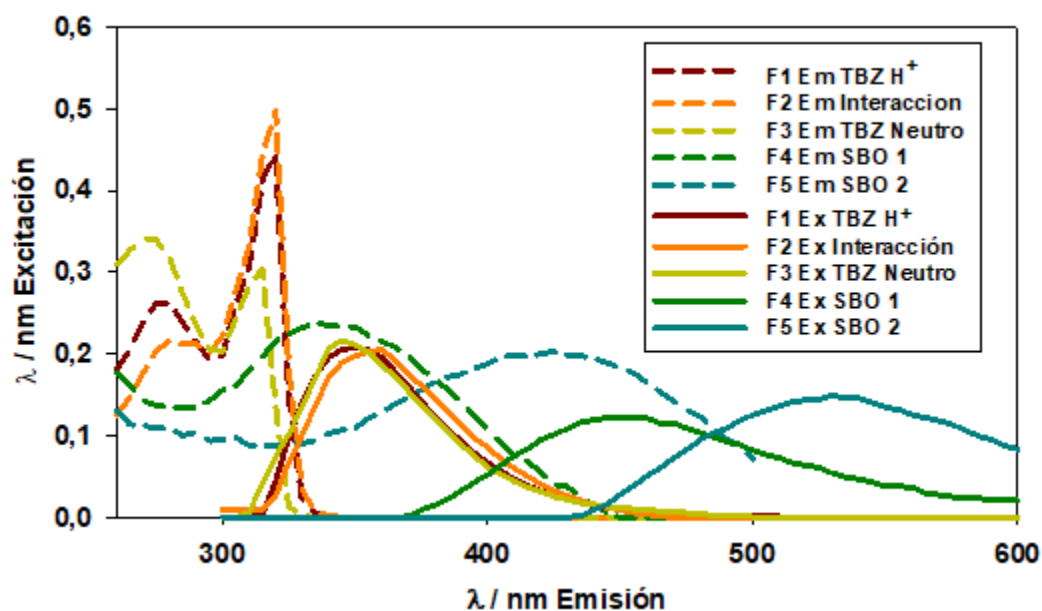


Figura 4-24. Espectros de Excitación (- -) y de Emisión (-) de diferentes componentes obtenidos de la descomposición por PARAFAC de EEM de sistemas conteniendo TBZ y diferentes concentraciones de SBO en solución acuosa.

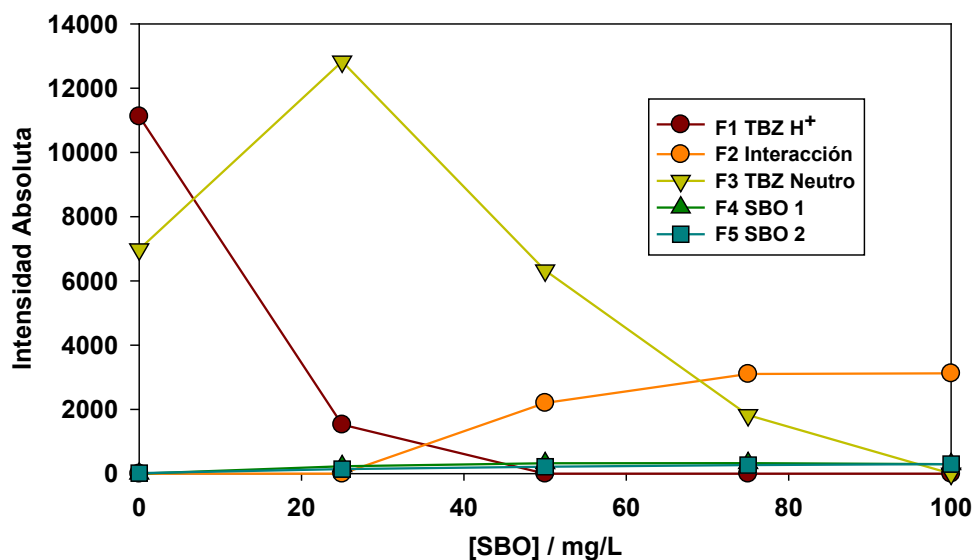


Figura 4-25. Perfiles de concentración en función de la concentración de SBO obtenidos de la descomposición por PARAFAC de EEM de sistemas conteniendo TBZ y diferentes concentraciones de SBO en solución acuosa.

El análisis de los espectros obtenidos muestra que los factores F4 y F5 de la Figura 4-24, poseen máximos de excitación a 335 y 425 nm y de emisión a 442 y 530 nm, respectivamente. Las características espectroscópicas de estos factores coinciden con las reportadas previamente para la fluorescencia de soluciones de SBO^[12].

Tabla 4-3. Longitudes de onda correspondientes a los máximos de Excitación y Emisión correspondientes a cada uno de los factores obtenidos mediante PARAFAC de la Figura 4-24.

Factor	λ_{max} de Excitación / nm	λ_{max} de Emisión / nm
F1 TBZ Neutro	315	350
F2 Interacción	320	360
F3 TBZ H ⁺	320	344
F4 SBO 1	335	442
F5 SBO 2	425	530

Por otra parte, de acuerdo con los resultados de la sección 3.3.1, dos de los tres factores restantes pueden asignarse a las formas ácido base del Tiabendazol. Cabe destacar que, debido a que se trabajó a pH = 5,0, se espera que ambas formas ácido-base del TBZ se encuentren presentes en el sistema.

Finalmente, para las matrices del experimento mostrado en la Figura 4-24, se encontró un factor adicional, etiquetado como F2, cuyo máximo de emisión fue cercano a 360 nm. Dado que esta contribución fluorescente solo pudo ser observada para soluciones preparadas con ambos solutos, el factor F2 podría asignarse a una interacción entre el TBZ y las SBO. Además, el análisis de los perfiles de la Figura 4-25 revela que la contribución del factor F2 crece al incrementar la concentración de SBO en el sistema. Asimismo, es importante señalar que para las EEM analizadas en presencia de SBO y a pH 5 no se evidenció la formación de agregados, sugiriendo adicionalmente que la interacción TBZ/SBO previene la precipitación del pesticida.

Por lo tanto, los estudios de fluorescencia estacionaria sugieren la existencia de una interacción TBZ-SBO, que podría estar directamente relacionada con la mejora en las velocidades de degradación del TBZ para cargas iniciales por encima de su solubilidad.

4.3.3.3. Fotofísica y aspectos de las transiciones electrónicas del Tiabendazol y sus derivados

El análisis de los resultados obtenidos con el algoritmo PARAFAC, muestra la aparición de un factor adicional, con un espectro de emisión similar al TBZ, pero cuyo máximo de emisión presenta un corrimiento de aproximadamente 10 nanómetros hacia mayores longitudes de onda. La interpretación de estos resultados requiere del empleo de conceptos básicos acerca de procesos fotofísicos, de nociones generales asociadas a la fluorescencia de sustancias aromáticas y del conocimiento de las propiedades espectroscópicas particulares del Tiabendazol y otros compuestos estructuralmente relacionados.

Todos los átomos o moléculas poseen un número discreto de niveles de energía para sus electrones. A temperatura ambiente, la mayoría de las especies se encuentran en su nivel energético más bajo denominado estado fundamental. Cuando una onda electromagnética interacciona con un átomo o molécula, la energía de dicha onda puede resultar absorbida si coincide exactamente con la energía necesaria para llevar a la especie química en cuestión desde el estado fundamental hasta alguno de los niveles energéticos superiores. En este caso la energía de la onda se transfiere a la molécula promoviéndola a un estado de energía más elevado o estado excitado. Generalmente, después de un periodo de tiempo muy breve (unos pocos nanosegundos) la especie excitada se relaja volviendo a su estado original devolviendo energía al medio que le rodea.

La radiación visible o ultravioleta es capaz de promover la transferencia de un electrón que se halla en un nivel bajo de energía hasta un nivel de energía superior. La transición

de un electrón hacia un nivel de energía superior resultante de la absorción de la radiación se denomina excitación. Luego de ocurrida la excitación pueden ocurrir diferentes sucesos que generalmente se representan mediante un diagrama de Jablonski (Figura 4-26).

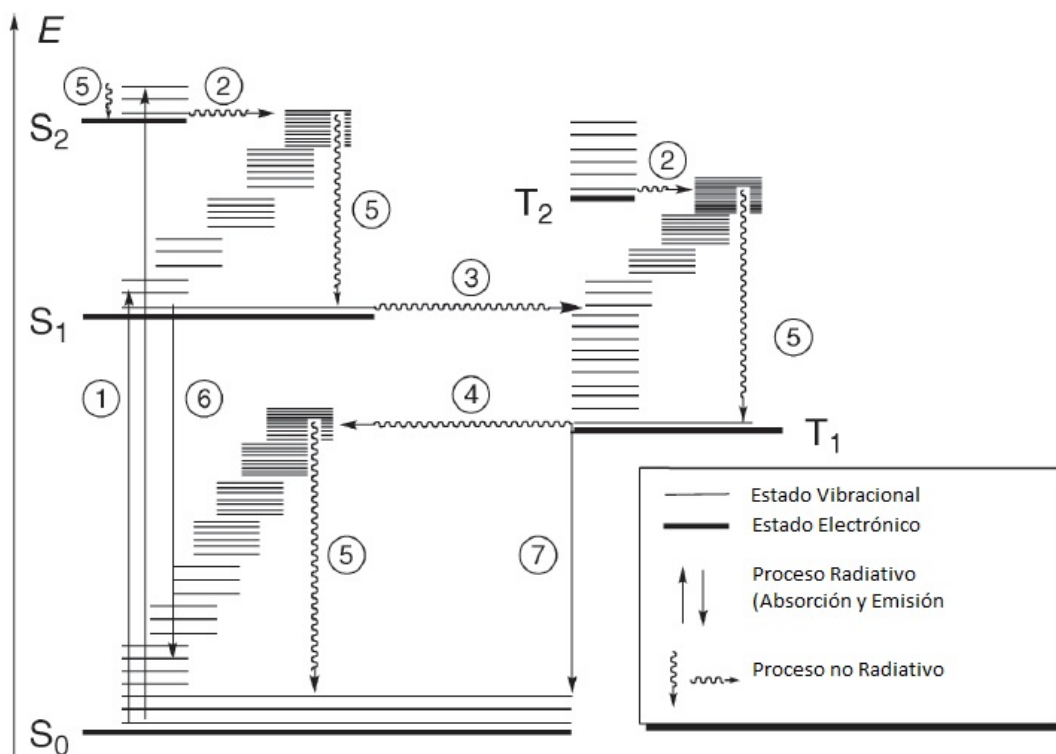


Figura 4-26. Diagrama de Jablonski que esquematiza los diferentes procesos fotofísicos que pueden ocurrir en una molécula.

Los posibles procesos que puede seguir el sistema después de la absorción pueden ser radiativos o no radiativos y cada uno tiene una diferente probabilidad de ocurrir dependiendo de la configuración electrónica del sistema. En los procesos fotofísicos no hay cambios estructurales en las moléculas, aunque las longitudes y los ángulos de enlace generalmente difieren un poco en los diferentes estados electrónicos. Las transiciones radiativas, asociadas tanto con la absorción como con la emisión de un fotón, se representan en el diagrama de Jablonski con líneas sólidas, mientras que las transiciones no radiativas se muestran con flechas curvas. Los diferentes caminos que puede seguir un electrón luego de la absorción (1) se enumeran a continuación.

Conversión Interna (2): Es una transición no radiativa e isoenergética entre dos estados electrónicos de la misma multiplicidad que se produce cuando un estado vibracional de un estado electrónicamente excitado se acopla con un estado vibracional correspondiente a un estado electrónico más bajo.

Cruce entre sistemas (3) y (4): Es una transición no radiativa isoenergética entre dos estados de diferente multiplicidad. En moléculas con estado fundamental singlete, el cruce entre sistemas puede tomar lugar desde un estado singlete a un estado triplete o viceversa.

Relajación vibracional (5): Abarca todos los procesos por los cuales el exceso de energía vibracional que adquiere una molécula luego de una transición vibrónica (que involucra un cambio tanto en su nivel vibracional como electrónico y pueden deberse a la absorción, conversión interna o cruce entre sistemas), es transferida al medio circundante. Este proceso ocurre a través de colisiones con otras moléculas. En solución, el tiempo requerido para transferir un cuanto vibracional a los alrededores es del orden del período vibracional $1/\nu_{\text{vib}}$, el cual corresponde al tiempo transcurrido entre las colisiones con el solvente (~ 100 fs).

Fluorescencia (6): Es la emisión espontánea de radiación de una molécula excitada, la cual ocurre típicamente desde el primer estado excitado singlete S_1 , con retención de la multiplicidad de spin.

Fosforescencia (7): Es la emisión espontánea de radiación de una molécula excitada, que ocurre típicamente desde el primer estado excitado triplete T_1 , e involucra un cambio en la multiplicidad de spin.

Los procesos fotoquímicos son procesos iniciados desde un estado electrónico excitado que conducen a la obtención de un fotoproducto primario que es químicamente diferente del reactivo original. Los procesos fotoquímicos están siempre en competencia con los procesos fotofísicos que eventualmente pueden devolver al reactivo a su estado fundamental. Las fotorreacciones que conducen a nuevos productos pueden ser eficientes

solo si son más rápidas que los procesos fotofísicos con los que compiten, por lo que resulta esencial tener una idea de las escalas de tiempo asociadas a éstos últimos. En la Figura 4-27 se muestran las escalas temporales típicas para diferentes procesos fotofísicos.

Proceso	Nombre	Escala de tiempo ($\tau = 1/k_{\text{Proceso}}/s$)
①	Absorción	10^{-15}
②	Conversión interna	10^{-12} 10^{-6}
③	Cruce de Sistemas (S \rightarrow T)	10^{-12} 10^{-6}
④	Cruce de Sistemas (T \rightarrow S)	10^{-9} 10^1
⑤	Relajación Vibracional	10^{-13} 10^{-12}
⑥	Fluorescencia	10^{-9} 10^{-7}
⑦	Fosforescencia	10^{-6} 10^{-3}

Figura 4-27. Escalas de tiempo típicos asociados a los diferentes procesos fotofísicos que pueden ocurrir en una molécula.

Los procesos fotofísicos para moléculas en solución generalmente obedecen a una ley de velocidad de primer orden. Cuando varios procesos contribuyen al decaimiento de un número grande de moléculas en el estado excitado M (que fue generado por la absorción de un pulso corto de luz a $t = 0$), el decaimiento desde una concentración inicial $C_M(0)$ generalmente está dado por la Ecuación 4.8:

$$C_M(t) = C_M(0) e^{-(\Sigma k)t} \quad \text{Ecuación 4.8}$$

El tiempo de vida de M, $\tau(M)$, se define como el tiempo en el cual la concentración $C_M(0)$ se reduce a $C_M(0) \cdot e^{-1}$, es decir, $\tau(M) = (\Sigma k)^{-1}$, donde (Σk) es la suma de las constantes de velocidad de todos los procesos que contribuyen al decaimiento de M. La Ecuación 4.9 muestra la expresión para el tiempo de vida, donde Γ es la constante de velocidad para procesos radiativos y k_{nr} la constante de velocidad asociada a todos los procesos no radiativos

$$\tau = \frac{1}{\Gamma + k_{nr}} \quad \text{Ecuación 4.9}$$

Otro parámetro importante que hay que tener en cuenta para el estudio de un determinado proceso es su rendimiento cuántico Φ , que para el caso de la fluorescencia se define como la relación entre el número de moléculas que fluorescen respecto al número total de moléculas excitadas (Ecuación 4.10).

$$\Phi = \frac{\Gamma}{\Gamma + k_{nr}} \quad \text{Ecuación 4.10}$$

Las moléculas poliatómicas tienen amplias bandas de absorción y emisión debido a las contribuciones de las transiciones vibrónicas. La ecuación de Einstein (Ecuación 4.11) relaciona los coeficientes de absorción y emisión para un sistema de dos niveles de energía.

$$A = 8 \pi h \nu^3 B \quad \text{Ecuación 4.11}$$

donde A y B son los coeficientes de Einstein para la emisión espontánea y estimulada respectivamente. A partir de la Ecuación 4.11, se pueden derivar diferentes expresiones para la determinación de las constantes de velocidad de fluorescencia k_f a partir de los espectros de absorción de las moléculas. La expresión más sencilla, suficiente para la mayoría de los propósitos prácticos, fue deducida por Strickler y Berg (Ecuación 4.12).

$$k_f = 2900 \cdot n^2 \nu_{max} \int \epsilon d\nu \quad \text{Ecuación 4.12}$$

En la Ecuación 4.12, n es el índice de refracción del solvente, ϵ es el coeficiente de absorción molar, ν_{max} es el número de ondas correspondiente al máximo de absorción y la integral debe realizarse sobre toda la banda de absorción. Sin embargo, el solapamiento de las bandas de absorción con frecuencia obstaculiza la integración sobre una sola banda de absorción y es más útil asumir una relación especular entre la banda de absorción y la banda de fluorescencia. En general, las constantes de velocidad de fluorescencia k_f determinadas a partir de medidas de tiempos de vida, coinciden satisfactoriamente ($\pm 20\%$) con aquellas calculadas a partir de los espectros de absorción.

Un aspecto sumamente importante que hay que tener en cuenta para el análisis de las transiciones electrónicas es el llamado principio de Franck Condon, que asume que una transición electrónica ocurre sin cambios en las posiciones de los núcleos de las moléculas y su ambiente, debido a que los electrones al ser más livianos que los núcleos se mueven mucho más rápido que éstos últimos. Por lo tanto, un cambio en la estructura electrónica (redistribución electrónica) asociada con la excitación de los electrones, puede ser visto como si ocurriera con los núcleos “congelados”. El estado resultante es llamado estado de Franck Condon, que es un estado excitado electrónicamente que conserva la configuración nuclear correspondiente al estado fundamental, y por este motivo la transición se denomina vertical.

Puede demostrarse que la intensidad para una transición vibrónica es proporcional al cuadrado de las integrales de Franck Condon entre las funciones de onda vibracionales de los dos estados involucrados en la transición. Como consecuencia, la forma de la banda de absorción asociada a una transición electrónica depende del desplazamiento de la superficie de energía potencial (PES) del estado electrónico excitado relativo al estado fundamental. Este desplazamiento se ilustra a modo de ejemplo en la Figura 4-28 para un grado de libertad vibracional.

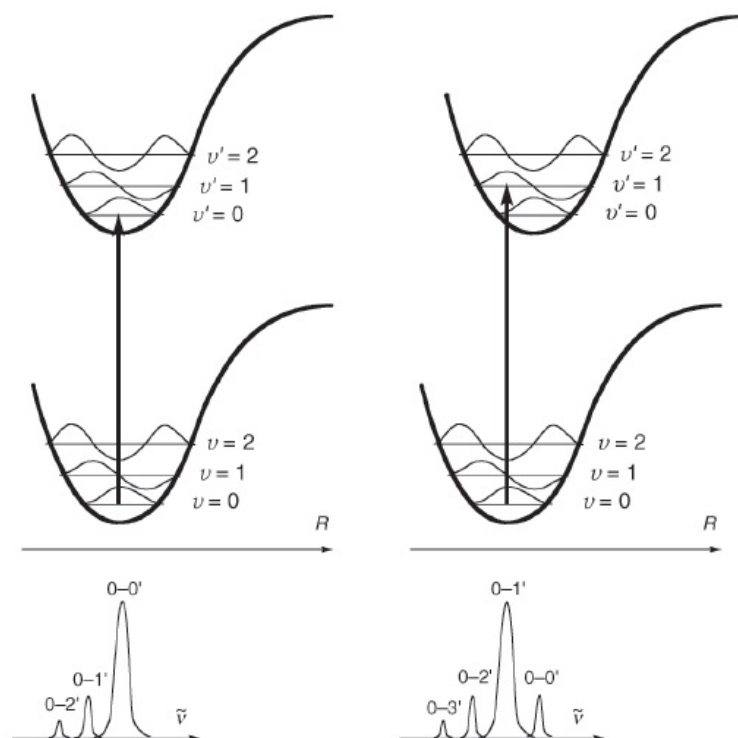


Figura 4-28. Ilustración del principio de Franck Condon.

Cuando el desplazamiento de la superficie de energía potencial del estado excitado es pequeño respecto del estado fundamental (Figura 4-28 izquierda), entonces el solapamiento, entre el nivel vibracional más bajo del estado fundamental ($v = 0$) y el nivel vibracional más bajo correspondiente al estado excitado ($v' = 0$), es muy grande y la transición $0 \rightarrow 0'$ es, por mucho, la más intensa. A medida que se incrementa el desplazamiento, el solapamiento entre la función de onda vibracional del estado fundamental $v = 0$ y niveles vibracionales más altos del estado electrónico excitado ($v' = 1$ en la Figura 4-28) se vuelve más importante y la transición de mayor intensidad se mueve hacia mayores números de onda (mayores energías).

La posición de la banda $0-0'$ define la energía del estado excitado con respecto al estado fundamental, $E_{0-0} = h\nu_{0-0}$. Dicha energía se puede localizar con mucha exactitud en los espectros obtenidos en fase gaseosa. Sin embargo, en solución muchas moléculas no exhiben estructura fina vibracional en sus espectros de absorción, por lo que se dificulta determinar la posición de la banda E_{0-0} . La dependencia de la intensidad de absorción con

el desplazamiento de la superficie de energía potencial del estado excitado ilustrada en la Figura 4-28, se mantiene únicamente para transiciones permitidas por simetría. Las transiciones prohibidas por simetría se observan como absorciones débiles debido a que a las vibraciones de las moléculas rompen parcialmente la simetría. Las bandas 0-0' prohibidas son apenas detectables en solución debido a perturbaciones en la simetría inducidas por el solvente.

La distribución espectral asociada a la fluorescencia generalmente exhibe una relación especular con la banda de absorción de más baja energía cuando se grafican los espectros en escalas de frecuencias o número de onda. Este comportamiento es esperado a partir del principio de Franck Condon cuando las superficies de energía potencial de los estados fundamental y excitado tienen una forma similar. En estos casos, los espaciamientos entre las bandas vibrónicas dominantes son similares tanto para la absorción como para la emisión, tal como se muestra en la Figura 4-29.

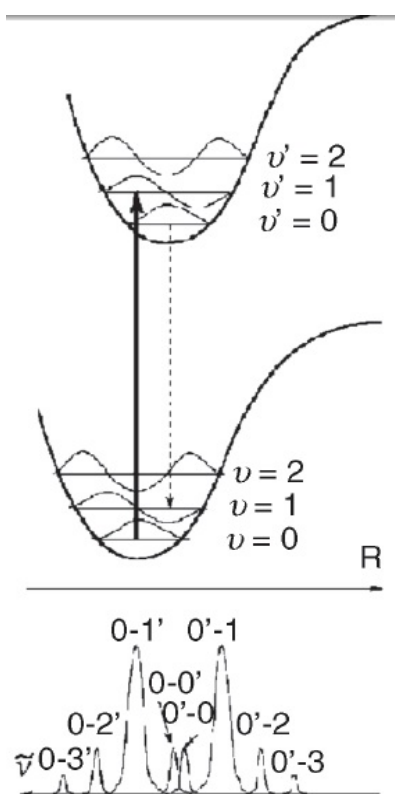


Figura 4-29. Ejemplo de la absorción y emisión del Antraceno.

Cuando las bandas de absorción son difusas y no permiten determinar la ubicación de la banda $0-0'$, entonces usualmente se asume que el punto de cruce entre las bandas de absorción y de emisión (normalizadas a la misma altura), define la posición de la banda $0-0'$ y por lo tanto la energía de excitación.

Las posiciones espectrales de la banda $0 \rightarrow 0'$ de absorción y de la banda $0' \rightarrow 0$ de fluorescencia generalmente no coinciden. Esta diferencia es llamada corrimiento de Stokes. El estado excitado es generalmente más polarizable y a menudo más polar que el estado fundamental. La relajación del solvente, por lo tanto, estabiliza el estado excitado luego de la excitación de Franck Condon, de manera que la banda $0 \rightarrow 0'$ correspondiente a la absorción generalmente se encuentra a mayor frecuencia que la banda de emisión. Cuando el estado excitado es mucho menos polar que el estado fundamental, la banda $0' \rightarrow 0$ de fluorescencia puede aparecer a mayores frecuencias que la banda de absorción (corrimiento anti-Stokes). Cabe aclarar que el término corrimiento de Stokes se utiliza también para referirse a la diferencia de energía entre los máximos de las bandas de absorción y emisión, y cuando el desplazamiento de la superficie de energía del estado excitado respecto de la superficie de energía del estado fundamental es importante, puede ser mucho mayor que el corrimiento entre las diferentes bandas $0-0'$.

Las propiedades fotofísicas del Tiabendazol y de moléculas estructuralmente relacionadas con el mismo son relativamente bien conocidas^[30]. Para esta familia de compuestos la absorción de energía en la región UV del espectro conduce a la formación de un conjunto de estados singletes. De acuerdo con la estructura molecular del Tiabendazol, pueden ocurrir tres clases de transiciones electrónicas. Los electrones no enlazantes del anillo imidazol pueden sufrir la transición $n \rightarrow \pi^*$, el sistema aromático del TBZ puede sufrir la transición $\pi \rightarrow \pi^*$, o puede ocurrir transferencia de carga como resultado de la excitación. Se ha demostrado que el estado predominante, ya sea una transición $n \rightarrow \pi^*$, $\pi \rightarrow \pi^*$ o TC (transferencia de carga), depende fuertemente de los sustituyentes en la cadena lateral, el solvente, el pH y la temperatura^[30,31].

Los estados excitados asociados a las transiciones $\pi \rightarrow \pi^*$ y de transferencia de carga son generalmente más polares que el estado fundamental debido a que se produce un fuerte cambio en el momento dipolar que acompaña a la reorganización electrónica. Por este motivo las transiciones $\pi \rightarrow \pi^*$ y de transferencia de carga son las más afectadas por cambios en la polaridad del solvente. En contraste, para las transiciones del tipo $n \rightarrow \pi^*$, los espectros de fluorescencia no dependen marcadamente de la polaridad del solvente.

Tway y Love estudiaron^[30,31] en forma comparativa aspectos relacionados con las propiedades fotofísicas del Tiabendazol y de moléculas estructuralmente relacionadas con el mismo. En particular, se evaluaron los efectos tanto de los sustituyentes como del solvente en la naturaleza de la transición y se analizó en qué forma los estados excitados de los mismos interactúan con el entorno. Los máximos de las bandas de absorción y de fluorescencia registrados, para distintos derivados, en etanol, metanol y agua se muestran en la Tabla 4-4.

Tabla 4-4. Longitudes de onda de máximos de absorción y emisión del TBZ y compuestos análogos.

Compuesto	Etanol		Metanol		Agua	
	λ_{abs} nm	λ_{flu} nm	λ_{abs} nm	λ_{flu} nm	λ_{abs} nm	λ_{flu} nm
TBZ	299	338	298	344	300	350
5-hidroxi-TBZ	319	388	316	400	317	540
5-amino-TBZ	330	457	327	464	329	520

El análisis de las posiciones de las bandas revela que a medida que aumenta la polaridad del solvente, los máximos de energía de emisión se corren hacia mayores longitudes de onda (menor energía) en todos los casos, mientras que los máximos de absorción prácticamente no dependen de la polaridad del solvente. Estos resultados sugieren que la transición observada es de tipo $\pi \rightarrow \pi^*$ o de transferencia de carga, que el estado excitado es más polar que el estado fundamental y por lo tanto es estabilizado con respecto al estado fundamental en solventes más polares. En cambio, los espectros de absorción son solo ligeramente dependientes de la naturaleza del solvente lo que sugiere que los

electrones no enlazantes del anillo imidazol no están involucrados en el comportamiento observado y descarta la transición $n \rightarrow \pi^*$.

Por otra parte, Tway y Love obtuvieron información adicional acerca de las transiciones del TBZ y sus derivados a través de medidas de tiempos de vida y rendimientos cuánticos obtenidos tanto en Metanol como en solución acuosa^[31]. Los tiempos de vida de fluorescencia de todos los compuestos estuvieron en el orden de 0,2 – 2 ns, siendo en todos los casos mayores en Agua que en Metanol. Generalmente, el hecho de que los tiempos de vida sean mayores en solución acuosa que en Metanol sugiere un incremento en la estabilización del estado excitado en el solvente más polar. Los tiempos de vida de fluorescencia y fosforescencia tan cortos del TBZ también sugieren que ocurre una transición $\pi \rightarrow \pi^*$ en lugar de $n \rightarrow \pi^*$ ya que esta última transición suele involucrar tiempos de vida más largos por tener una mayor tendencia a involucrar cruces entre sistemas. Los rendimientos cuánticos de fosforescencia son también muy bajos^[30,31] por lo que tampoco se ve favorecida la transición $n \rightarrow \pi^*$.

Hasta este punto todos los datos son consistentes con una transición para el TBZ del tipo $\pi \rightarrow \pi^*$ o por transferencia de carga. Cuando el TBZ absorbe radiación, el sistema puede evolucionar hacia un conjunto de estados excitados singletes; uno de estos estados tendrá un carácter predominantemente $\pi \rightarrow \pi^*$ mientras que otro tendrá características de transferencia de carga. Por lo expuesto anteriormente se puede esperar que, cuanto más polar sea el solvente y para solutos con sustituyentes donores de electrones más se estabilizará la transferencia de carga con respecto a la transición $\pi \rightarrow \pi^*$. Con el objeto de discernir cuál de los dos procesos sigue cada uno de los derivados del TBZ, Tway y Love estudiaron los espectros de emisión correspondientes. Para analizar los resultados debe tenerse en cuenta que cuando ocurre la transferencia de carga generalmente se observa un amplio corrimiento de Stokes (100 nm o más) y con una banda muy ancha como consecuencia de la pérdida de la cuantización vibracional en el estado fundamental asociada al rápido ajuste nuclear que acompaña a la transferencia de carga. En cambio para una transición $\pi \rightarrow \pi^*$, se espera un corrimiento de Stokes del orden de los 30 nm y bandas relativamente estrechas con una baja contribución de los estados vibracionales.

Por ejemplo, para el 5-hidroxitiabendazol (con un grupo hidroxilo en posición 5, donador de electrones) el mecanismo de la transición es por transferencia de carga cualquiera sea la polaridad del solvente, mientras que el Tiabendazol al no poseer dicho sustituyente presenta, en cualquier condición, una transición del tipo $\pi \rightarrow \pi^*$. Por otra parte, para la especie 5-methoxitiabendazol la transición ocurre a través de una transferencia de carga en medio acuoso y a través de una transición de tipo $\pi \rightarrow \pi^*$ en un solvente como el hexano. En estos compuestos (con transiciones $\pi \rightarrow \pi^*$), las bandas de absorción y emisión son muy estrechas lo que indica que el ancho de banda es debido a contribuciones vibracionales relativamente bajas. Finalmente cabe destacar que el espectro de excitación del TBZ es muy abrupto alrededor de los 320 nm, indicando que para este compuesto las posiciones de las superficies de energía potencial correspondientes a los estados excitado y fundamental deben ser similares. El hecho de que el espectro de excitación del TBZ sea tan “abrupto”, hace que el análisis por PARAFAC sea muy complicado debido a los fuertes cambios que ocurren en un estrecho rango de longitudes de onda de excitación.

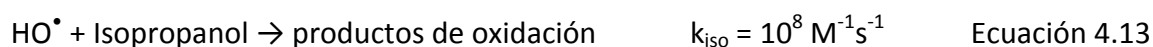
En resumen, la excitación electrónica del TBZ ocurre a través de una transición de tipo $\pi \rightarrow \pi^*$, con un corrimiento de Stokes de alrededor de 50 nm hacia el rojo (mayores longitudes de onda), siendo este corrimiento más pronunciado cuánto más polar es el solvente. En este contexto, considerando que las SBO son macromoléculas anfifílicas con regiones tanto polares como no polares y que los estudios de interacción TBZ/SBO evidenciaron la existencia de un factor adicional, espectroscópicamente similar al TBZ pero con un máximo de emisión corrido a mayores longitudes de onda, los resultados de fluorescencia estacionaria sugieren que el TBZ interactúa con entornos polares de las SBO.

En consecuencia, debido a sus particulares propiedades, las SBO pueden por un lado complejar al Fe(III) estabilizándolo en soluciones de pH 5 y por otro interactuar con el TBZ incrementando su disponibilidad en fase acuosa y mejorando la eficiencia del tratamiento. En este sentido, la técnica foto-Fenton asistida por SBO presenta un potencial tecnológico muy interesante para la degradación de contaminantes poco solubles en condiciones levemente ácidas.

Finalmente cabe destacar que, de modo similar a lo observado en el Capítulo 3, las interacciones entre especies presentes en la mezcla de reacción durante un proceso de tratamiento pueden jugar un papel determinante en los perfiles cinéticos observados. En este caso el empleo de algoritmos de resolución multivariada también ha resultado de suma utilidad para la interpretación de los datos espectroscópicos asociados a la interacción TBZ/SBO.

4.3.4. Experimentos foto-Fenton en presencia de Scavengers

Como se ha mencionado previamente, está plenamente aceptado en la literatura que para sistemas Fenton operados a valores de pH inferiores a 4,5 el mecanismo de oxidación de la materia orgánica está gobernado por la producción de radicales hidroxilo (HO^\bullet), altamente oxidantes y muy poco selectivos. Sin embargo, cuando se trabaja en condiciones cercanas a la neutralidad, no hay un criterio unificado acerca de cuál es la especie responsable de la oxidación de la materia orgánica. En estas condiciones, si bien se ha comprobado que para muchos sistemas la participación de radicales HO^\bullet no puede descartarse completamente, también se ha propuesto la contribución de otras especies tales como los cationes ferrilo, FeO^{+2} , en la degradación de sustratos orgánicos. Es por este motivo que se realizó una serie de ensayos para obtener información acerca del mecanismo predominante a diferentes valores de pH para la degradación foto-Fenton del TBZ en presencia de las SBO. Se realizaron pruebas en sistemas conteniendo TBZ, SBO, Fe(III) y H_2O_2 en las condiciones mencionadas en la sección experimental, tanto en presencia como en ausencia de isopropanol, que es conocido por su capacidad de actuar como “secuestrador” (scavenger) de radicales hidroxilo.



Cabe destacar que, debido a su elevada solubilidad en agua, el isopropanol puede emplearse en concentraciones que garanticen una alta eficiencia en el secuestro de

radicales HO^\bullet . Por lo tanto, en todos los ensayos en presencia de dicho scavenger se trabajó de manera que su concentración sea tal que la fracción de radicales HO^\bullet secuestrados por el isopropanol sea $f = 0,99$ (Ecuación 4.14).

$$f_{\text{ISO}} = k_{\text{ISO}} \times [\text{ISO}] / (k_{\text{ISO}} \times [\text{ISO}] + k_{\text{TBZ}} \times [\text{TBZ}] + k_{\text{SBO}} \times [\text{SBO}]) = 0,99 \quad \text{Ecuación 4.14}$$

En la Ecuación 4.14, $k_{\text{TBZ}} = 1 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ y $k_{\text{SBO}} = 1 \times 10^4 (\text{mg/L})^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ son las constantes de reacción del radical HO^\bullet con el TBZ y las SBO, respectivamente. Por este motivo, para los ensayos en presencia de este scavenger se seleccionó una concentración de Isopropanol = 0,12 M.

Se realizaron dos experimentos foto-Fenton a $\text{pH} = 2,8$, tanto en presencia como en ausencia de isopropanol. Los resultados de los ensayos se muestran en la Figura 4-30. Para el ensayo en presencia de isopropanol se puede observar que, si bien la velocidad de degradación del TBZ disminuye con respecto al ensayo realizado sin isopropanol, la reacción no se detiene completamente.

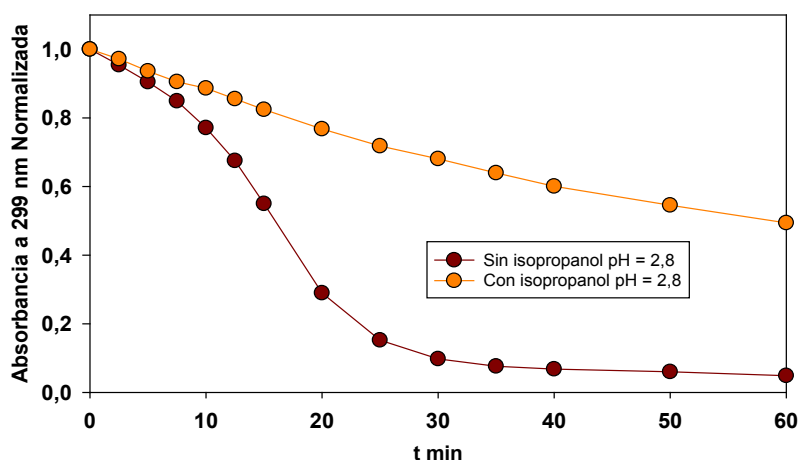


Figura 4-30. Absorbancia a 299 nm en función del tiempo para el sistema $\text{Fe(III)/TBZ/SBO/H}_2\text{O}_2$ en presencia y en ausencia de isopropanol.

Como se discutió previamente en la Sección 4.3.3 es probable que, debido a que las SBO son capaces de interaccionar con el Fe(III) y el TBZ, los radicales HO^\bullet se generen en un entorno cercano al contaminante. En consecuencia, a pesar de encontrarse en exceso, es posible que el isopropanol no sea capaz de evitar la reacción entre el radical HO^\bullet y el TBZ en su totalidad, resultando en el efecto observado. Otro efecto que se puede apreciar al trabajar en presencia de isopropanol es la atenuación de la autocatálisis con respecto al sistema en ausencia del scavenger. Este comportamiento ha sido observado previamente para otros sistemas tipo-Fenton y puede explicarse considerando que, debido a la presencia del scavenger, no se alcanza la concentración crítica de quinonas reductoras necesaria para alterar notablemente la fracción de Fe(II) en estado estacionario y provocar una marcada aceleración del proceso oxidativo.

Posteriormente, se realizó una serie de experimentos foto-Fenton a distintos valores de pH (3, 4, 5, 6 y 7) tanto en presencia como en ausencia de metanol, siguiendo el mismo procedimiento inicial que para el ensayo anterior, pero con la particularidad de que el pH de la mezcla de reacción se mantuvo constante durante toda la experiencia mediante la adición automática de NaOH y/o H_2SO_4 a través de una bomba peristáltica dotada de un pH-metro de manera de asegurar que el pH no varíe más de 0,1 unidades a lo largo del ensayo. Se trabajó en todos los ensayos en estas condiciones para evitar cambios de pH en el transcurso de la reacción que alteren el mecanismo de degradación del contaminante. Los resultados obtenidos se muestran en las Figuras 4-31 y 4-32.

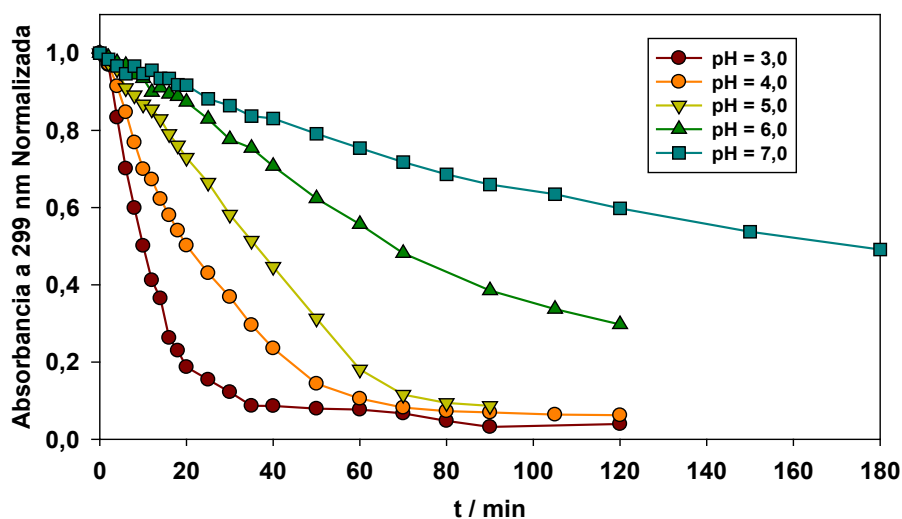


Figura 4-31. Absorbancia a 299 nm en función del tiempo para el sistema $\text{Fe(III)/TBZ/SBO/H}_2\text{O}_2$ a diferentes pHs en donde el valor del mismo se mantuvo constante durante toda la experiencia.

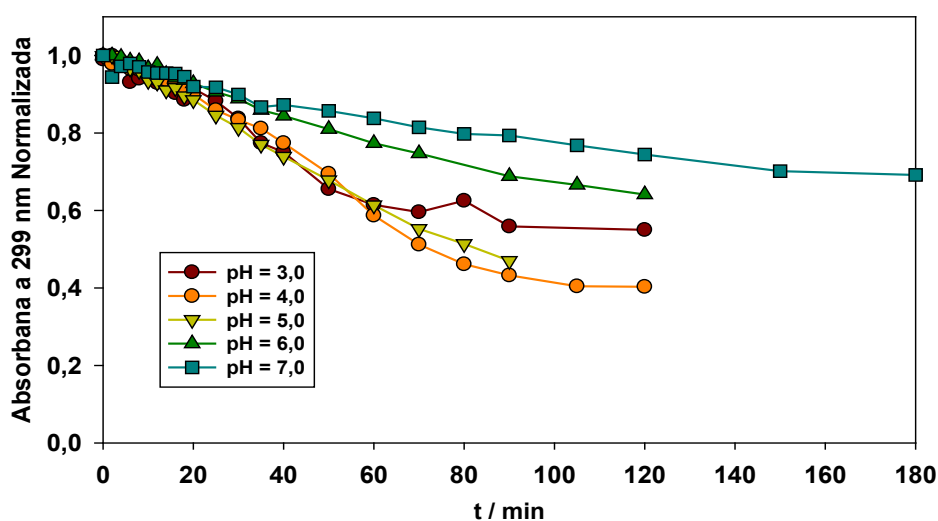


Figura 4-32. Absorbancia a 299 nm en función del tiempo para el sistema $\text{Fe(III)/TBZ/SBO/H}_2\text{O}_2$ en presencia de Metanol a diferentes pHs en donde el valor del mismo se mantuvo constante durante toda la experiencia.

Los experimentos realizados en ausencia de Metanol muestran una disminución apreciable en las velocidades de degradación del TBZ al aumentar el pH de la mezcla de reacción desde 3,0 hasta 7,0, en concordancia con resultados previos observados en sistemas foto-Fenton cuyo pH óptimo es cercano a 2,8. Por otro lado, los mismos

experimentos realizados en presencia de un exceso de Metanol, muestran una dependencia menos pronunciada y más compleja para las velocidades de degradación del TBZ. En efecto, para valores de pH entre 3 y 5, las velocidades de degradación son muy similares entre sí, indicando que las reacciones llevadas a cabo en presencia del scavenger a valores de pH más bajos se atenúan más que las realizadas a valores de pH más altos. En el gráfico de la Figura 4-33, se muestra la diferencia entre las absorbancias registrada para los ensayos en presencia y ausencia de Metanol al mismo pH y a diferentes tiempos.

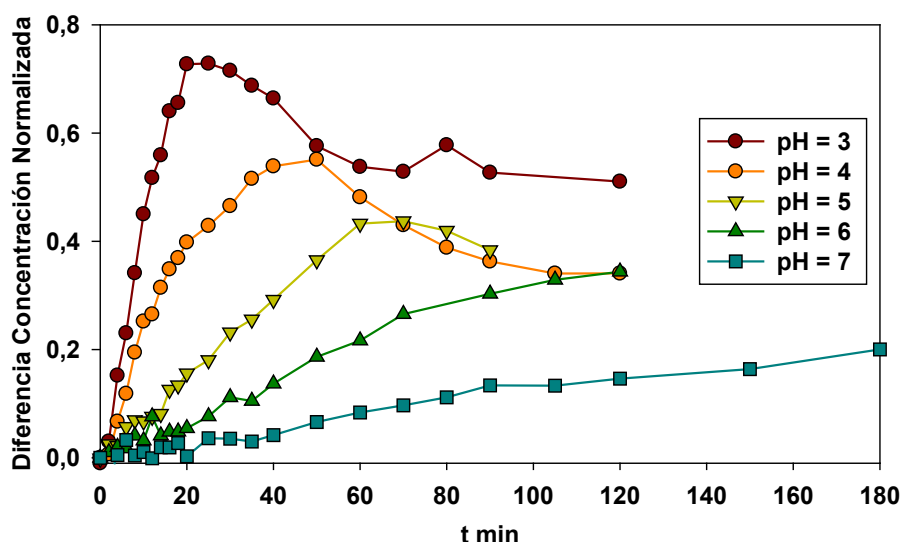
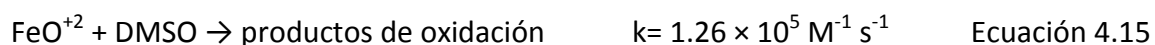


Figura 4-33. Diferencia de absorbancia entre los experimentos realizados en ausencia y en presencia de Metanol en función del tiempo.

Se puede observar claramente que la efectividad del Metanol para atenuar la degradación del TBZ decrece al aumentar el pH. Este hecho implica una menor tasa de generación de radicales HO^\bullet al aumentar el pH. Además, dado que en presencia de Metanol las velocidades de degradación no se anulan, los resultados también sugieren la participación de otra especie en la degradación de la materia orgánica cuya contribución relativa crece con el incremento del pH tal como se ha planteado en diferentes trabajos^[32]. Con el objetivo de evaluar esta última hipótesis, se realizaron dos ensayos adicionales en condiciones experimentales similares a las previamente mencionadas pero en presencia de dimetilsulfóxido (DMSO), un compuesto con gran afinidad por los átomos de oxígeno

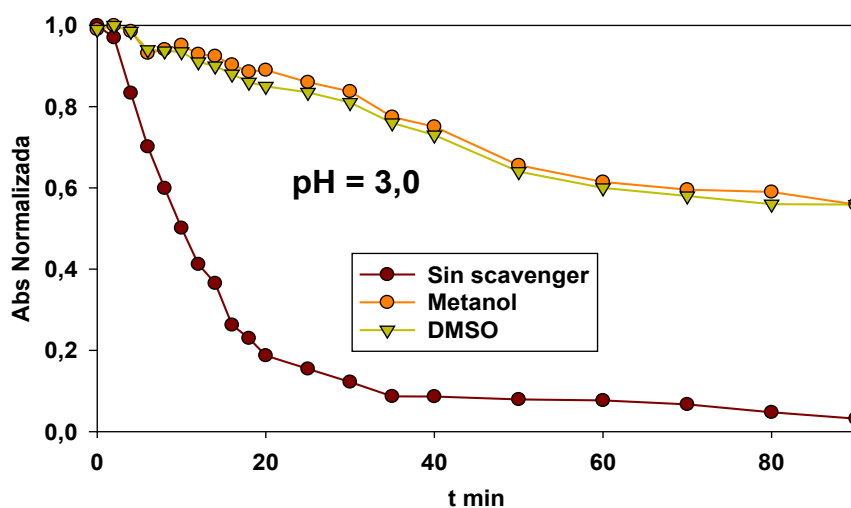
frecuentemente empleado para evidenciar la presencia de especies donoras de átomos de Oxígeno tales como el ion ferrilo (FeO^{+2}). Cabe recordar que, a pesar de que el ion ferrilo es un electrófilo mucho menos reactivo y más selectivo que el radical HO^\bullet , la constante de velocidad para la reacción entre DMSO y FeO^{2+} es relativamente alta (Ecuación 4.15).



Asimismo, es importante tener en cuenta que el DMSO también puede actuar como scavenger de radicales HO^\bullet según la reacción de la Ecuación 4.16:



En la Figura 4-34, se comparan las cinéticas obtenidas en ausencia de scavenger, en presencia de metanol y en presencia de DMSO para distintos valores de pH.



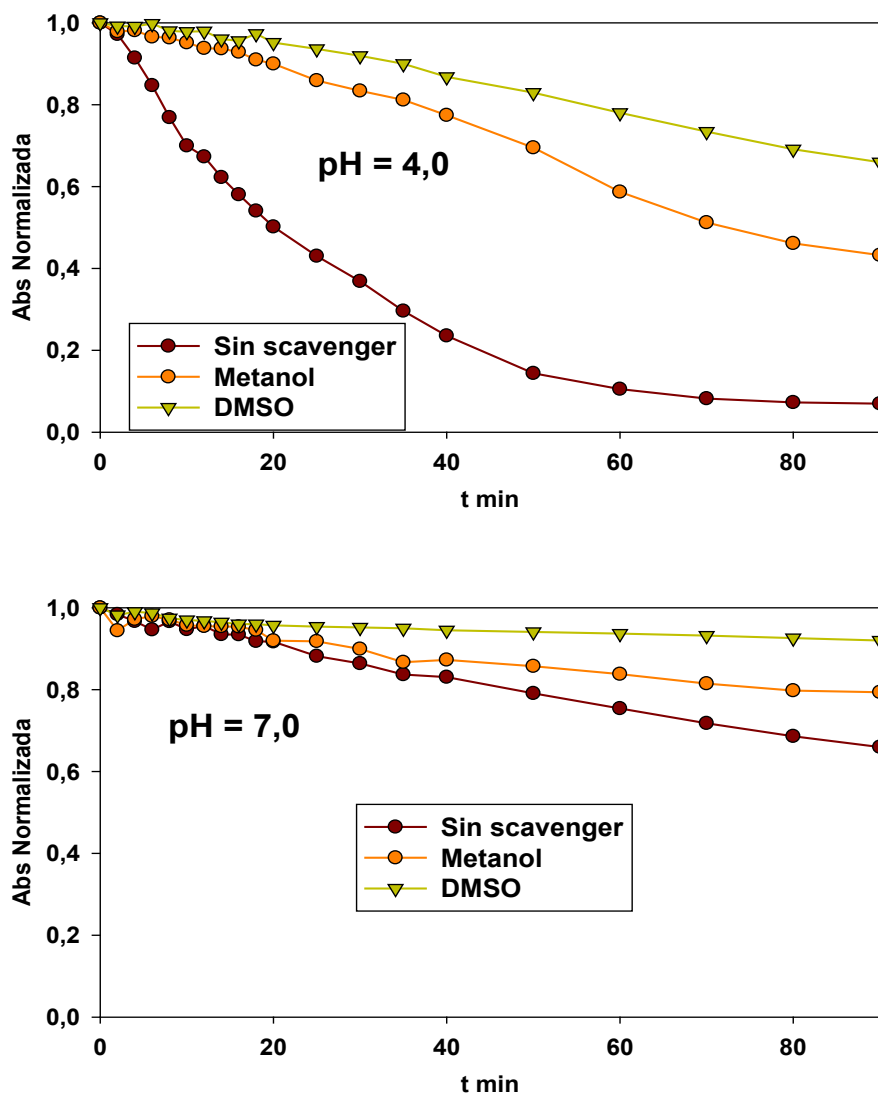


Figura 4-34. Absorbancia Normalizada a 299 nm en función del tiempo para el sistema $\text{Fe(III)/TBZ/SBO/H}_2\text{O}_2$ en ausencia y en presencia de Metanol y DMSO a pHs = 3, 4 y 7 en donde el valor del mismo se mantuvo constante durante toda la experiencia.

Los perfiles cinéticos muestran que a pH 3,0 las capacidades del Metanol y el DMSO para atenuar el proceso de degradación son prácticamente iguales, mientras que tanto a pH 4,0 como a pH 7,0, se observa un mayor efecto de atenuación en presencia de DMSO que de Metanol. Esta diferencia puede explicarse considerando que el DMSO es capaz de actuar como scavenger tanto para iones ferrilo como para radicales hidroxilo, mientras que el Metanol solamente es un scavenger efectivo para los radicales HO^\bullet . Más aún, la

comparación de los perfiles cinéticos obtenidos en los ensayos anteriores muestra que la contribución relativa del radical hidroxilo en el mecanismo de degradación del TBZ es mucho menor a pH 7,0 que a pH 4,0.

Por lo tanto, los resultados de esta sección muestran un cambio en el mecanismo de degradación predominante al aumentar el pH desde 3,0 hasta 7,0. Para soluciones moderadamente ácidas, la oxidación ocurre casi exclusivamente por la presencia de radicales HO^\bullet , mientras que para condiciones cercanas a la neutralidad la degradación no ocurre exclusivamente por esta vía sino que la evidencia experimental sugiere la participación adicional de especies tales como el catión Ferrilo en el proceso de oxidación de la materia orgánica^[32].

4.3.5. Experimentos en Planta Piloto

Los resultados discutidos en la sección 4.3.1 evidenciaron un efecto positivo de la presencia de SBO sobre las velocidades de degradación del Tiabendazol, particularmente para cargas de contaminante cercanas o por encima de su solubilidad. Asimismo, los tiempos de tratamiento observados dentro del dominio experimental estudiado resultaron aceptables. En este contexto, se decidió plantear un salto de escala y realizar ensayos foto-Fenton para la degradación de TBZ en presencia de SBO empleando una planta piloto. Tal como se describió previamente la planta cuenta con una capacidad para 5 Litros, una bomba de recirculación y aprovecha como fuente de irradiación la luz solar. El reemplazo de la fuente de irradiación provista por la Solar Box, por la luz del Sol, representa un importante ahorro en los costos de energía.

En los ensayos realizados en la planta piloto, se empleó agua Milli-Q y se trabajó con una carga inicial de Tiabendazol de 80 mg/L, un valor por encima de su solubilidad (75 mg/L^[14]). Se eligieron dos concentraciones para las SBO (50 y 100 mg/L) y además se hizo un blanco en las mismas condiciones pero sin la adición de SBO. El valor de 50 mg/L de SBO es un valor intermedio en comparación con los empleados en el diseño experimental. Por otro lado, el valor de 100 mg/L fue superior incluso al valor máximo de 70 mg/L empleado

en el diseño. Sin embargo, se decidió ensayar esta concentración de SBO debido a que dentro del dominio experimental estudiado en la sección 4.3.1 no se obtuvo una concentración óptima de aditivo y en principio no debería esperarse una disminución de la eficiencia del sistema. Para completar los experimentos mencionados se realizó un experimento adicional utilizando una concentración de SBO de 100 mg/L pero empleando agua corriente, en vez de agua calidad Milli-Q, como matriz para las soluciones.

En el transcurso de los ensayos cinéticos realizados en la planta piloto se tomaron muestras a diferentes tiempos, las cuales fueron analizadas por UPLC y espectrofotometría UV-vis. También se midieron los perfiles de concentración de Fe total en solución y de H₂O₂ empleando métodos colorimétricos. Asimismo, se registró la evolución del pH y se evaluó la potencia irradiada sobre las soluciones para los tiempos de muestreo.

Como se describió en Capítulo 2, la radiación acumulada se fue midiendo durante el transcurso de las cinéticas. Los valores registrados se emplearon para obtener una escala de tiempos normalizada para las cinéticas asumiendo que a la solución le llegó en todo momento una radiación constante e igual a 30 W/m². Tal como se explicó previamente, estos tiempos no son iguales a los tiempos “reales”, en los que se tomaron las muestras. Para obtener los tiempos indicados se empleó la Ecuación 4.17.

$$t_{30w} \text{ (min)} = \frac{R_{ac} \times 60 \text{ (min/h)} \times V_i}{R_m \times A \times V_T} \quad \text{Ecuación 4.17}$$

donde R_{ac} es la energía radiante acumulada en W·h; V_i es el volumen irradiado en L; R_m es la radiación media considerada (30 w/m² en este caso); A es el área irradiada en m²; y V_T es el volumen total de la planta. En la Tabla 4-5 se muestran los valores empleados y las conversiones obtenidas para los distintos ensayos.

Tabla 4-5. Conversión de la irradiación acumulada a distintos tiempos mediante la Ecuación 4.17.

SBO = 100 mg/L Agua MilliQ		SBO = 50 mg/L Agua MilliQ		SBO = 0 mg/L Agua MilliQ		SBO = 100 mg/L Agua corriente	
Irr Acu (W/m ²)*h	t _{30W} min	Irr Acu (W/m ²)*h	t _{30W} min	Irr Acu (W/m ²)*h	t _{30W} min	Irr Acu (W/m ²)*h	t _{30W} min
0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
0,60	1,70	0,90	2,56	0,20	0,56	0,20	0,56
1,00	2,84	1,50	4,27	0,60	1,70	0,40	1,13
1,30	3,70	1,90	5,41	0,90	2,56	0,70	1,99
1,70	4,84	2,10	5,98	1,30	3,70	1,00	2,84
2,10	5,98	2,30	6,55	1,70	4,84	1,20	3,41
2,50	7,12	2,70	7,69	2,60	7,40	1,60	4,55
3,20	9,11	3,20	9,11	3,80	10,82	2,10	5,98
4,20	11,96	4,00	11,39	5,00	14,24	3,10	8,82
6,20	17,65	5,40	15,38	7,30	20,79	5,40	15,38
7,20	20,50	7,50	21,36	9,60	27,34	6,80	19,36
9,10	25,91	9,10	25,91			8,20	23,35
11,30	32,18	13,20	37,59			9,80	27,91
12,40	35,31	16,10	45,85			13,40	38,16

En la Figura 4-35, se muestran los perfiles de concentración obtenidos por UPLC para las diferentes cinéticas mencionadas.

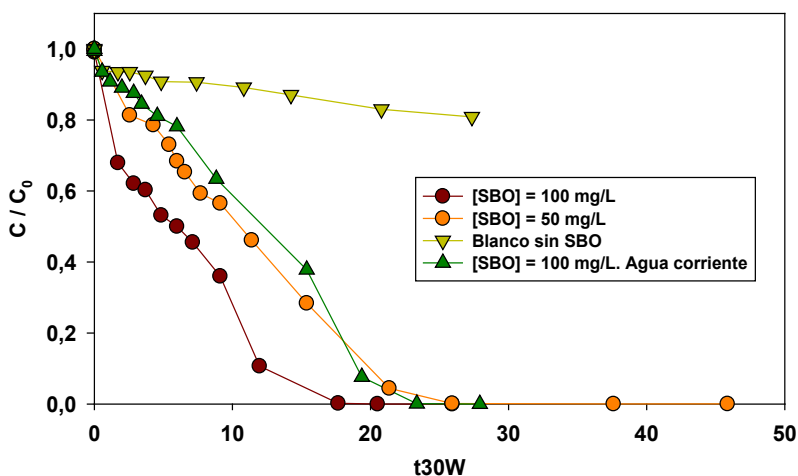


Figura 4-35. Perfiles de concentración relativa del TBZ obtenidos por UPLC en función del tiempo a diferentes para sistemas Fe(III)/TBZ/SBO/H₂O₂ realizados en Planta Piloto.

Al comparar la velocidad de degradación del TBZ en los diferentes ensayos, se observa que la velocidad de descomposición del TBZ crece con concentración inicial de SBO empleada. Este comportamiento es coherente con los resultados previamente obtenidos en el diseño experimental. A su vez la velocidad de degradación en el experimento realizado en ausencia de SBO es muy baja, indicando que es necesaria la presencia de SBO en el sistema para trabajar a pH 5,0 de manera eficaz. Tal como se discutió previamente, esto se debe a que para valores de pH superiores a 3,0, en ausencia de materia orgánica, el Fe(III) forma oxihidróxidos férricos que precipitan haciendo que la concentración efectiva del catalizador en solución disminuya sustancialmente. Esta hipótesis fue confirmada por los valores de Fe total, registrados para las diferentes cinéticas, que se muestran en la Figura 4-36.

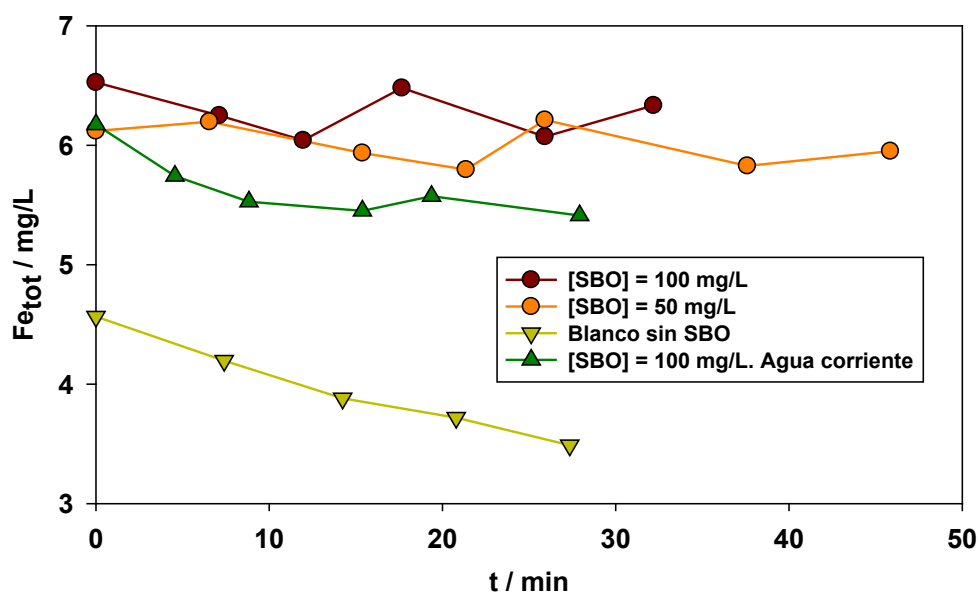


Figura 4-36. Perfiles de Fe total en función del tiempo para sistemas Fe(III)/TBZ/SBO/H₂O₂ en Planta Piloto.

Para los ensayos realizados en presencia de SBO la concentración de Fe total se mantiene prácticamente constante en soluciones preparadas con agua Milli-Q y presenta una leve disminución para la solución preparada con agua de red. Por el contrario, en ausencia de

SBO de observa una continua disminución de Fe total durante el transcurso del tratamiento. En consecuencia, para estos sistemas, la concentración de SBO agregada fue lo suficientemente alta como para que el Fe(III) se encuentre complejoado en todo momento y por lo tanto activo en solución. Cabe aclarar que si bien la concentración de Fe(III) inicial debería ser de 5 mg/L, en muchos casos es mayor llegando a estar a veces por encima de 6 mg/L, debido a que las SBO empleadas (CV230) también tienen Fe(III)^[15], lo que explica los valores observados.

En paralelo a los datos obtenidos por UPLC, se midieron los espectros UV-vis a diferentes tiempos de degradación para cada una de las cinéticas planteadas. Estas determinaciones se realizaron con el objetivo de contar con datos independientes a los obtenidos a través del UPLC. A partir de los espectros que se muestran en la Figura 4-37, se obtuvieron los perfiles de absorbancia a 298 nm en función del tiempo para cada uno de los ensayos (Figura 4-38).

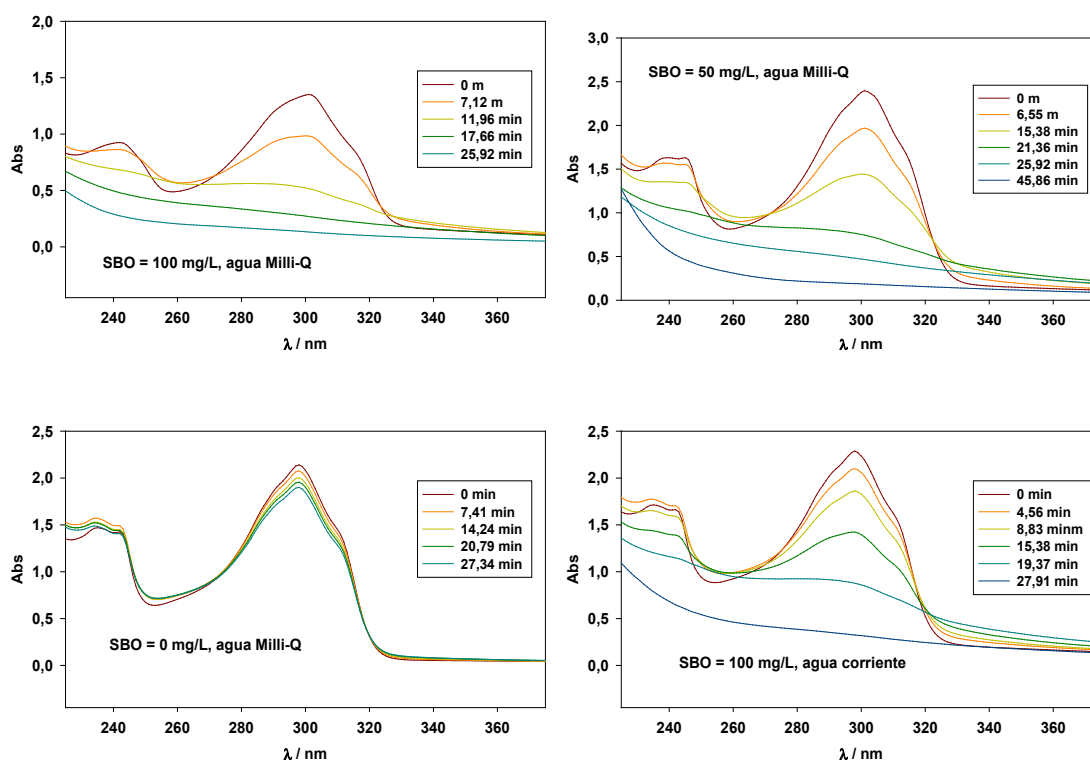


Figura 4-37. Espectros UV-vis registrados en función del tiempo para los diferentes ensayos realizados en Planta Piloto.

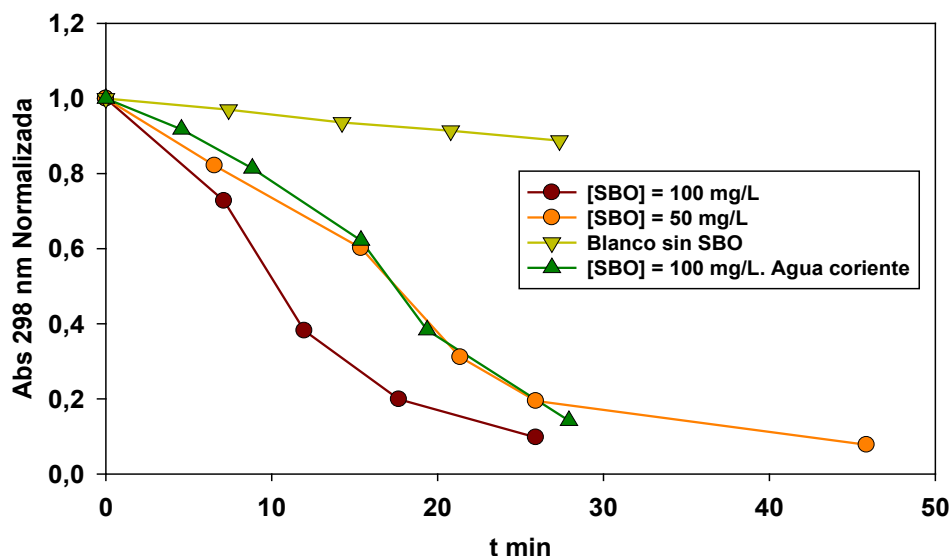


Figura 4-38. Absorbancia Relativa a 298 nm para los sistemas Fe(III)/TBZ/SBO/H₂O₂ para los ensayos realizados en Planta Piloto.

Las tendencias obtenidas a partir del análisis de los espectros UV-vis son muy similares a los perfiles registrados por UPLC. En este sentido, puede asumirse que la medida de la absorbancia a 298 nm sirve como un buen indicador del avance de la degradación del TBZ, a pesar de que las absorbancias registradas a 298 nm corresponden a la suma de varias contribuciones incluyendo al Tiabendazol, a las SBO, y a posibles intermediarios o productos de degradación.

Por otra parte, también se monitorearon las concentraciones de peróxido de hidrógeno y los valores de pH durante el transcurso de la reacción (datos no mostrados). En ninguna de las condiciones ensayadas se observó un consumo total de H₂O₂, por lo que puede afirmarse que este parámetro no tuvo un efecto determinante en los perfiles de degradación de TBZ registrados. La medida del pH también sirvió como complemento de los datos de UPLC y de los espectros UV-vis, confirmando las tendencias observadas. En este sentido cabe señalar que el monitoreo de este parámetro puede resultar muy útil porque permite tener una estimación de cuan rápida es la velocidad de degradación del Tiabendazol incluso antes de realizar el análisis cuantitativo por UPLC.

En todos los casos el pH inicial se ajustó a un valor de 5,0, pero al transcurrir las cinéticas fue disminuyendo hasta llegar a un valor de pH cercano a 3,0, exceptuando el ensayo realizado en ausencia de SBO, en donde la degradación es muy baja y el pH prácticamente no se vio alterado a lo largo del ensayo. El hecho de que el pH del medio de reacción disminuya es coherente con la formación de compuestos cada vez más oxidados que poseen grupos ácidos y liberan protones a la solución.

Adicionalmente a los experimentos descritos, se realizaron medidas de toxicidad mediante ensayos basados en la bioluminiscencia de la bacteria marina *Vibrio fischeri* según el método descrito en el Capítulo 2. Con excepción del blanco, las medidas se realizaron por cuadruplicado sobre muestras que fueron tomadas en tiempos preestablecidos para cada una de las cinéticas realizadas en la planta piloto.

Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 4-6. En todos los casos se puede observar que, al transcurrir la reacción, en un determinado momento la toxicidad llega a ser casi 3 veces mayor que la toxicidad inicial. Esto es indicativo de la formación de uno o más intermediarios de reacción con mayor toxicidad que el propio Tiabendazol. Este hecho remarca que cuando se trabaja en la degradación de contaminantes hay que comprobar que la composición de la solución al final del tratamiento no presente elevada toxicidad, y que no alcanza únicamente con asegurarse que la concentración del contaminante a degradar se haga cero. Este hecho se verifica también en la Tabla 4-6 ya que, en los 3 casos de estudio, cuando la concentración de Tiabendazol es despreciable la toxicidad de las muestras sigue siendo muy similar a la toxicidad de la muestra inicial. Por lo tanto, fue necesario prolongar los tiempos de tratamiento (hasta cerca de un 30 %) para poder observar valores de toxicidad muy bajos y/o nulos.

Tabla 4-6. Medidas de toxicidad en función del tiempo para los diferentes ensayos realizados en Planta Piloto. En la última columna se muestran los tiempos requeridos para eliminar al TBZ.

Exp: [SBO] = 100 mg/L. MQ	% inhibición blanco*	% inhibición t = 0 m	% inhibición t = 7,1 min	% inhibición t = 12 min	% inhibición t = 17 min	% inhibición t = 26 min*	t / min [TBZ] = 0 mg/L
	-18*	11 ± 1	9,67 ± 2,63	28 ± 3,11	15,7 ± 2,06	-6,7 ± 0,6*	17,7
Exp: [SBO] = 50 mg/L. MQ	% inhibición blanco*	% inhibición t = 0 m	% inhibición t = 15 min	% inhibición t = 21 min	% inhibición t = 26 min	% inhibición t = 46 min	t / min [TBZ] = 0 mg/L
	-24*	12,2 ± 3,9	29 ± 3,16	18,25 ± 1,3	8,75 ± 3,6	-3,2 ± 1,7*	26
Exp: [SBO] = 100 mg/L. Agua Corriente	% inhibición blanco	% inhibición t = 0 min	% inhibición t = 9 min	% inhibición t = 15 min	% inhibición t = 19 min	% inhibición t = 27 min	t / min [TBZ] = 0 mg/L
	-7*	18 ± 2,3	21,3 ± 2,9	47 ± 1,9	16 ± 0,8	5 ± 1,4	23

*los valores negativos corresponden a valores de estimulación

4.3.6. Diseño experimental para la degradación de una mezcla de 3 contaminantes

Con el objetivo de profundizar los estudios realizados sobre sistemas Foto-Fenton para la degradación del fungicida Tiabendazol en presencia de SBO y a pH = 5,0, se realizaron ensayos adicionales en presencia de otros contaminantes en el simulador solar previamente descrito. Los resultados de las secciones anteriores mostraron que la presencia de SBO disminuye sensiblemente los tiempos de degradación del TBZ tanto a pH = 2,8 como a pH = 5,0. Este comportamiento fue explicado considerando que las SBO no solo son capaces de complejar al Fe(III) y mantenerlo activo en solución a valores de pH por encima de 3, sino que además, debido a su interacción con el TBZ pueden incrementar la disponibilidad del contaminante en solución para cargas iniciales cercanas o por encima de su límite de solubilidad. A su vez, los resultados de los estudios de fluorescencia estacionaria sobre el sistema TBZ/SBO parecen indicar que la disminución de los tiempos de degradación se debe, al menos en parte, a que el TBZ se encuentra en entornos polares cercanos a los sitios de generación de las especies reactivas.

Con estos resultados en mente se procedió a realizar un nuevo diseño experimental para el sistema Foto-Fenton en presencia de SBO, pero aplicado al tratamiento de una mezcla

de 3 contaminantes con diferentes propiedades fisicoquímicas. El objetivo de estos ensayos fue verificar si la capacidad de las SBO para mejorar la eficacia de la degradación del contaminante poco soluble TBZ era de carácter general. En este contexto, se planteó un nuevo diseño experimental basado en el método de Doehlert. Se eligieron como variables experimentales la concentración inicial de SBO, el pH y la carga orgánica total de la mezcla a tratar. Los contaminantes elegidos para el diseño fueron el fungicida TBZ, el plaguicida Flusilazol (FLU) y el herbicida sistémico Ácido 2,4-diclorofenoxiacético (2,4-D), cuyas características generales fueron presentadas en el Capítulo 2.

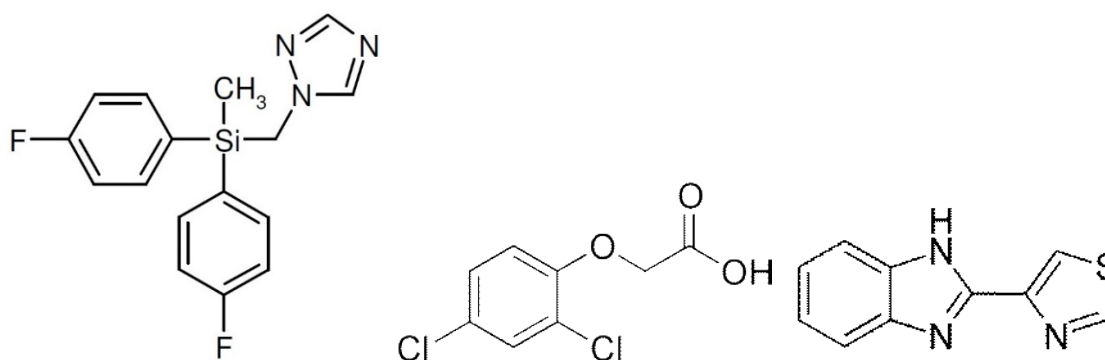


Figura 4-39. Estructuras de los compuestos empleados en el diseño experimental, a) Flusilazol (FLU), b) Ácido 2,4-diclorofenoxiacético (2,4-D), c) Tiabendazol (TBZ).

El TBZ tiene una solubilidad que varía de 120 a 30 mg/L para el rango de pH comprendido 3,0 y 7,0^[14], mientras que el FLU tiene una solubilidad de 37 mg/L en el rango de pH analizado ($pK_a = 2,5$)^[33]. El compuesto 2,4D tiene una solubilidad muy superior (900 mg/L)^[14] y las concentraciones empleadas en todos los ensayos siempre estuvieron muy por debajo de dicho valor. Cabe mencionar que los 3 contaminantes son estables frente a la hidrólisis en agua.

En el diseño de Doehlert utilizado se empleó como una de las variables a controlar la carga total de contaminantes y se mantuvo constante la proporción interna de cada contaminante en todos los experimentos. Para las relaciones entre las concentraciones de los contaminantes en todas las mezclas se fijó la proporción 1:1:2 en 2,4D, FLU y TBZ, respectivamente. La relación FLU:TBZ se eligió debido a que el valor de solubilidad del TBZ

es aproximadamente el doble a $\text{pH} = 5$ que la del FLU, y por lo tanto en cada uno de los ensayos tanto el FLU como el TBZ se encontraron con grados de insaturación, saturación o sobresaturación similares (muy por debajo, cercanos a sus límites o por encima de sus solubilidades).

El rango de valores de pH escogido fue entre 4,5 y 5,5, debido a que se ha observado en numerosos estudios que el pH del medio de reacción puede influir notablemente en las condiciones de reacción (modificando tanto la especiación de los componentes en la mezcla de reacción, como los valores de las constantes de velocidad aparentes para la degradación de distintas especies). En otras palabras, se ha optado por un rango de valores de pH relativamente estrecho puesto que modificaciones mayores en el pH de trabajo podrían dificultar enormemente la interpretación de los resultados obtenidos.

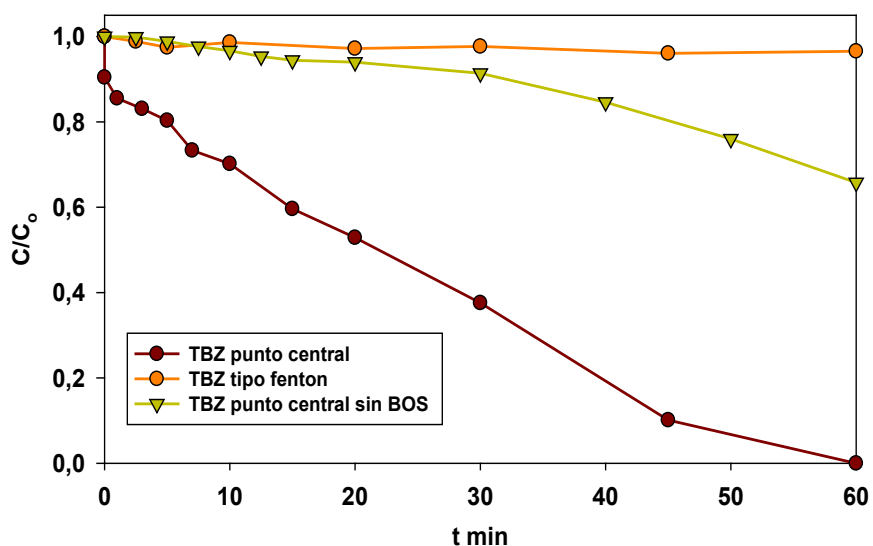
En cuanto a la concentración inicial de SBO se eligió entre 30 y 120 mg/L. En este trabajo, se emplearon concentraciones de SBO superiores a las escogidas en el diseño individual del TBZ debido a que se comprobó su efecto positivo y a que, para los ensayos de la Sección 4.3.1, no se alcanzó un máximo para las variables de respuesta a partir del cual un incremento en la concentración de SBO resultara perjudicial para el desempeño del sistema.

La concentración del catalizador Fe(III) se fijó en un valor de 5 mg/L (la misma que en el diseño del TBZ solo), mientras que la concentración de oxidante empleada en todos los ensayos fue de 400 mg/L (un valor cercano a la concentración óptima de H_2O_2 hallada en el estudio anterior).

Cada uno de los ensayos fue monitoreado por UPLC y espectrofotometría UV-vis. Asimismo se controlaron regularmente tanto los valores de pH como las concentraciones de peróxido de hidrógeno (mediante el reactivo peroxitest) y de Fe total (mediante el método de la o-Fenantrolina).

Previamente a la ejecución del diseño se hicieron dos experimentos de control, en las condiciones del punto central del diseño (experimento 1, Tabla 4-7), que consistieron en

un ensayo en ausencia de luz (sistema tipo-Fenton) y otro en ausencia de SBO. Los perfiles obtenidos para cada uno de los contaminantes se muestran en la Figura 4-40 y se comparan con el ensayo correspondiente al punto central del diseño. Como era de esperarse, los ensayos tipo-Fenton en ausencia de radiación tuvieron un avance de reacción muy pobre. A su vez, para los 3 contaminantes los ensayos en presencia de SBO mostraron una mayor eficacia para eliminar a los contaminantes que aquellos realizados en ausencia de SBO.



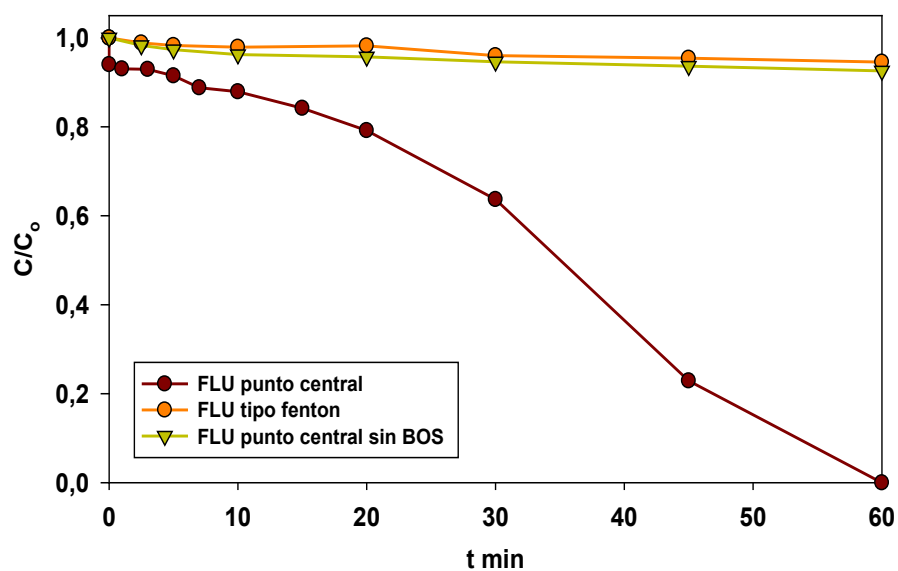
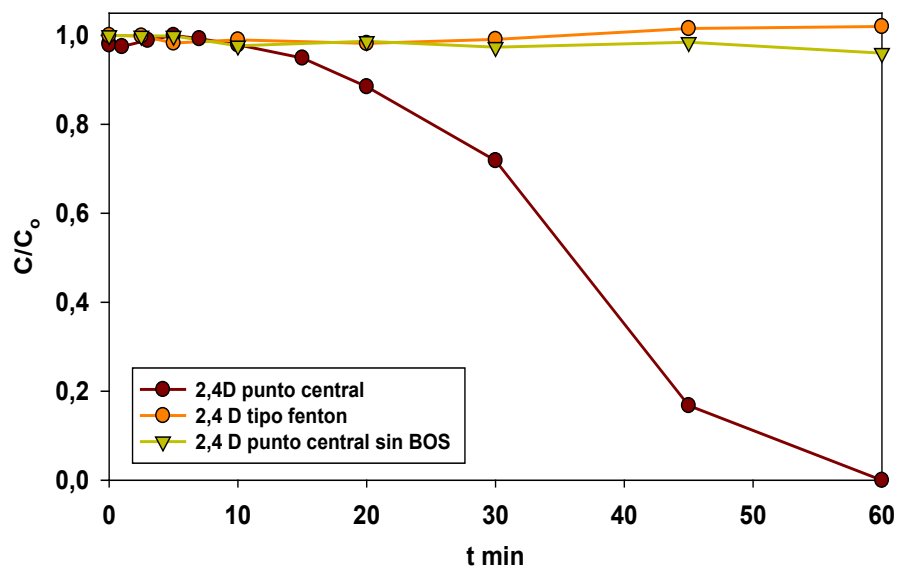


Figura 4-40. Gráfico de concentración relativa vs el tiempo de irradiación bajo diferentes condiciones experimentales para cada uno de los contaminantes analizados.

Una vez finalizados los estudios preliminares, se realizaron las corridas cinéticas correspondientes a los quince ensayos contemplados en el diseño estadístico de experimentos. Las condiciones de trabajo empleadas se muestran en la Tabla 4-7.

Tabla 4-7. Condiciones y parámetros de respuesta obtenidos para experimento.

Nro. exp	X ₁ , Cont (5 niveles)	X ₂ , SBO (7 niveles)	X ₃ , pH (3 niveles)	FLU _{ini} (mg/l)	TBZ _{ini} (mg/l)	2,4D _{ini} (mg/l)	t _{50%} FLU	t _{50%} TBZ	t _{50%} 2,4D
1	120	75	5	30	60	30	30,50	21,23	36,01
2	200	75	5	50	100	50	30,98	20,93	35,15
3	160	120	5	40	80	40	43,67	24,41	51,73
4	160	90	5,5	40	80	40	49,60	23,04	55,32
5	40	75	5	10	20	10	27,00	19,52	30,76
6	80	30	5	20	40	20	36,13	26,64	38,63
7	80	60	4,5	20	40	20	33,66	28,08	36,66
8	160	30	5	40	80	40	42,97	31,93	49,04
9	160	60	4,5	40	80	40	31,33	18,49	34,23
10	80	120	5	20	40	20	36,69	25,12	38,39
11	120	105	4,5	30	60	30	26,04	21,95	34,93
12	80	90	5,5	20	40	20	34,44	20,75	35,96
13	120	45	5,5	30	60	30	34,01	25,69	42,45
14	120	75	5	30	60	30	29,01	20,00	34,83
15	120	75	5	30	60	30	29,00	22,00	39,17

El análisis de los perfiles cinéticos revela que los tres contaminantes presentan una etapa inicial relativamente lenta, seguida de una etapa más rápida. A modo de ejemplo, la figura 4-41 muestra los perfiles obtenidos para la condición del experimento 1 (punto central del diseño).

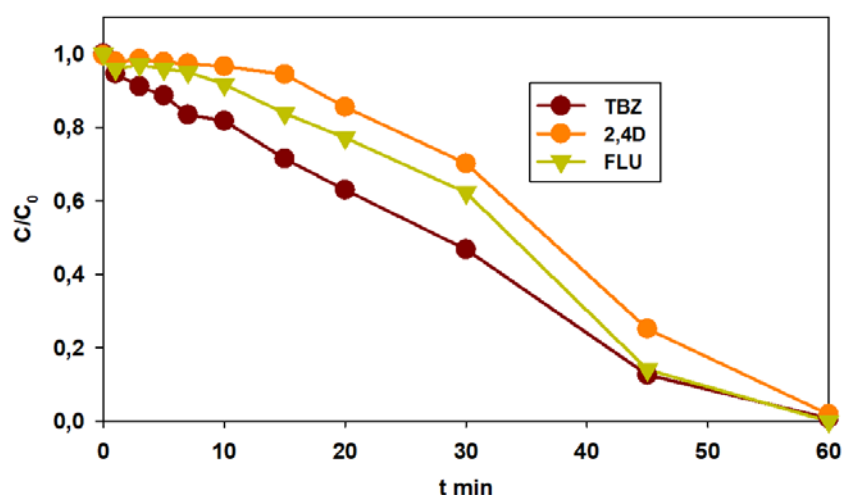


Figura 4-41. Cinética foto-Fenton para la degradación de la mezcla triple para cada uno de los contaminantes a modo de ejemplo.

Este comportamiento probablemente sea coincidente con la disminución del pH del medio a medida que transcurre la misma y la generación de intermediarios reactivos que aceleren la reacción. Cabe destacar que, para todos los experimentos realizados, las velocidades de degradación observadas pueden ordenarse de la siguiente manera: TBZ > FLU > 2,4 D.

Antes de presentar el análisis de los valores de $t_{50\%}$ listados en la Tabla 4-7 es conveniente mencionar que el monitoreo del Fe Total no evidenció descensos significativos en las concentraciones del catalizador a lo largo de las cinéticas. Además, las determinaciones de peróxido de hidrógeno mostraron que la concentración de oxidante se encontró por encima de los 100 mg/L en todos los casos. Por lo tanto se puede asumir que las posibles variaciones en la concentración de H_2O_2 a lo largo de cada tratamiento no tuvieron un efecto importante sobre las cinéticas de degradación de los contaminantes.

Para el análisis cuantitativo de los resultados presentados en la Tabla 4-7 se empleó la metodología de superficies de respuesta con la ayuda del software Statgraphics. Como variables de respuesta se tomaron los valores de $t_{50\%}$ (el tiempo que tarda la carga inicial de contaminante en reducirse a la mitad) para cada uno de los contaminantes. El ajuste de

las respuestas obtenidas para cada contaminante, en las 15 condiciones contempladas por el diseño experimental, se realizó empleando modelos cuadráticos. Las superficies de respuesta que describen los valores de $t_{50\%}$ para cada contaminante están dadas por las Ecuaciones 4.18, 4.19 y 4.20.

$$t_{50\%}^{TBZ} = 222,36 - 0,77 \cdot [\text{Cont}] - 0,64 \cdot [\text{SBO}] - 51,90 \cdot \text{pH} - 0,00013 \cdot [\text{Cont}]^2 - 0,00083 \cdot [\text{Cont}] \cdot [\text{SBO}] + 0,17 \cdot [\text{Cont}] \cdot \text{pH} + 0,0030 \cdot [\text{SBO}]^2 + 0,046 \cdot [\text{SBO}] \cdot \text{pH} + 2,79 \cdot \text{pH}^2$$

Ecuación 4.18

$$t_{50\%}^{FLU} = 627,11 - 1,02 \cdot [\text{Cont}] - 3,18 \cdot [\text{SBO}] - 177,28 \cdot \text{pH} - 0,000080 \cdot [\text{Cont}]^2 + 0,000018 \cdot [\text{Cont}] \cdot [\text{SBO}] + 0,22 \cdot [\text{Cont}] \cdot \text{pH} + 0,0052 \cdot [\text{SBO}]^2 + 0,48 \cdot [\text{SBO}] \cdot \text{pH} + 12,39 \cdot \text{pH}^2$$

Ecuación 4.19

$$t_{50\%}^{2,4D} = 443,71 - 1,11 \cdot [\text{Cont}] - 1,94 \cdot [\text{SBO}] - 118,41 \cdot \text{pH} - 0,00058 \cdot [\text{Cont}]^2 + 0,00041 \cdot [\text{Cont}] \cdot [\text{SBO}] + 0,26 \cdot [\text{Cont}] \cdot \text{pH} + 0,0043 \cdot [\text{SBO}]^2 + 0,25 \cdot [\text{SBO}] \cdot \text{pH} + 7,76 \cdot \text{pH}^2$$

Ecuación 4.20

Los valores de R^2 obtenidos para el TBZ, el FLU y el 2,4D fueron 88,4 %, 96,18 % y 2,4D 88,65%, respectivamente.

Las superficies de respuesta obtenidas para cada contaminante muestran diferencias significativas, aunque con algunos puntos en común. De acuerdo con los diagramas de Pareto obtenidos (Figura 4-42), en todos los casos el efecto más significativo fue $[\text{SBO}]^2$.

Diagrama de Pareto Estandarizada para t50% TBZ

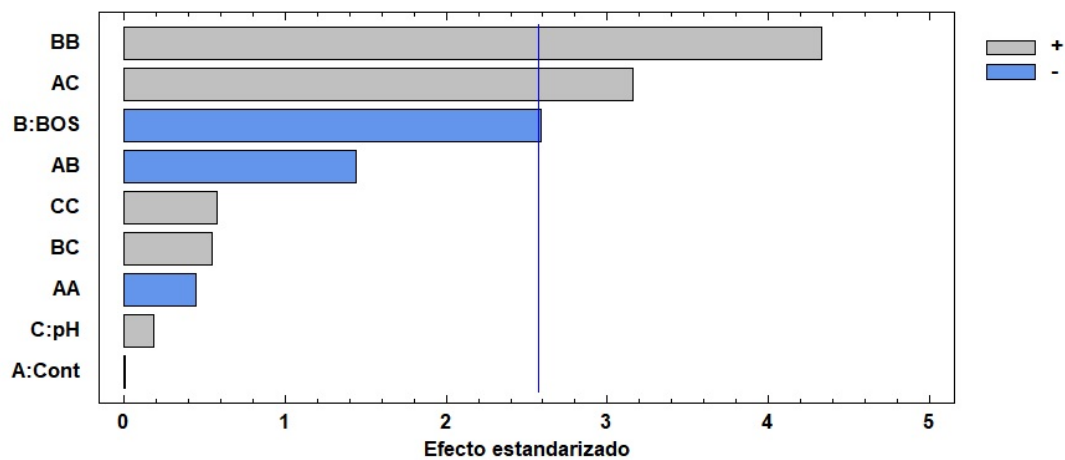
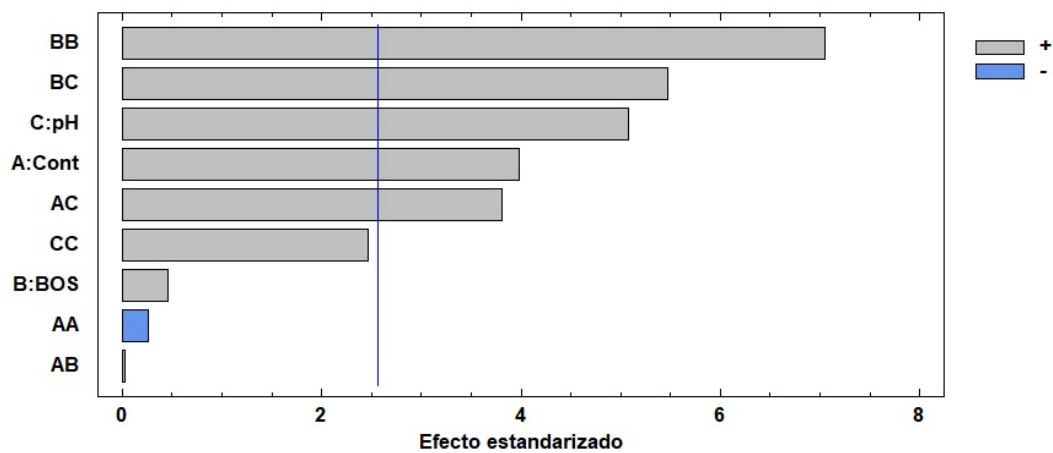


Diagrama de Pareto Estandarizada para t50% FLU



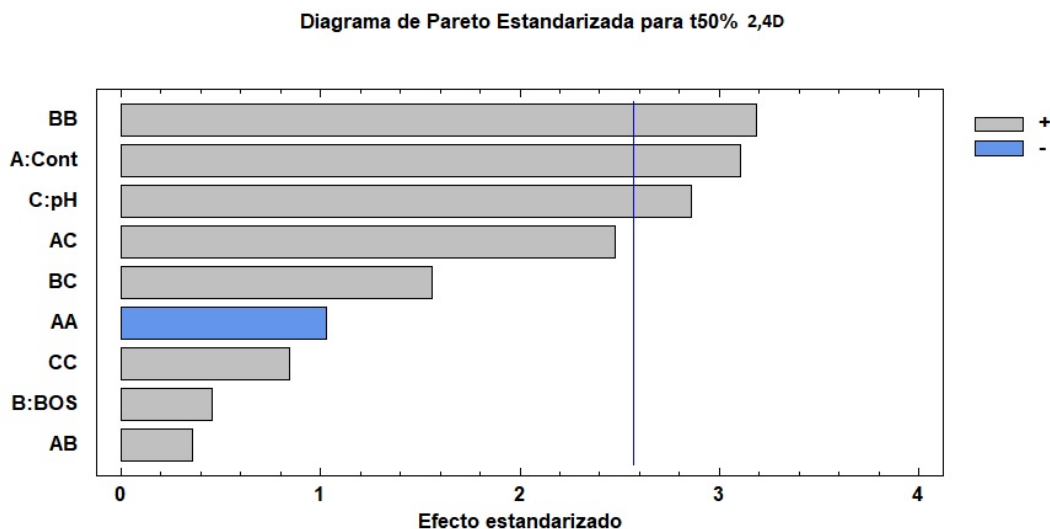


Figura 4-42. Diagramas de Pareto Estandarizados para el diseño experimental propuesto para t50% TBZ, t50% FLU y t50% 2,4D.

En cuanto al parámetro SBO, los diagramas de Pareto muestran que el incremento de SBO solo resultó significativo para el TBZ. En concordancia con el diseño anterior, para el rango experimental analizado el incremento de SBO, en promedio, disminuye los tiempos de tratamiento para el TBZ. Por el contrario, para los contaminantes FLU y 2,4D, el efecto medio de este parámetro no resultó significativo. Este hecho no significa que las SBO no tengan influencia en la degradación de FLU y 2,4D, sino simplemente que no hay una diferencia apreciable entre los extremos del dominio experimental estudiado. Esto último se puede apreciar con claridad en las gráficas de efectos principales de la Figura 4-43.

Asimismo, al analizar las superficies de respuesta presentadas en la Figura 4-44, se encontró un óptimo en la concentración inicial de SBO para los 3 compuestos. Es interesante destacar que el valor de cada uno de ellos fue bastante similar. En particular, para pH = 5 las concentraciones óptimas se encuentran entre 75 y 90 mg/L para los 3 sustratos estudiados.

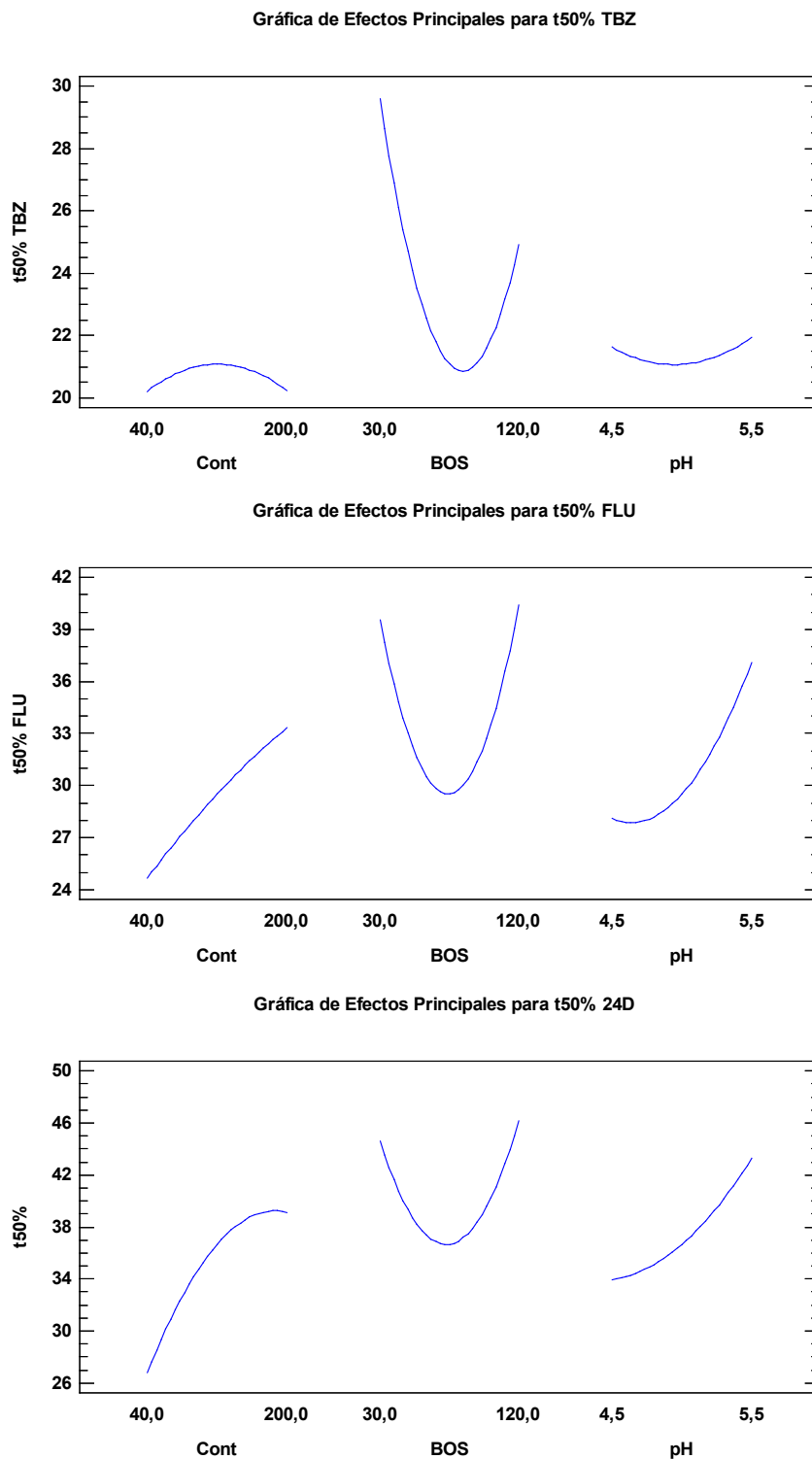


Figura 4-43. Gráfica de efectos principales para $t_{50\%}$ obtenidos a partir del análisis estadístico propuesto para cada uno de los contaminantes.

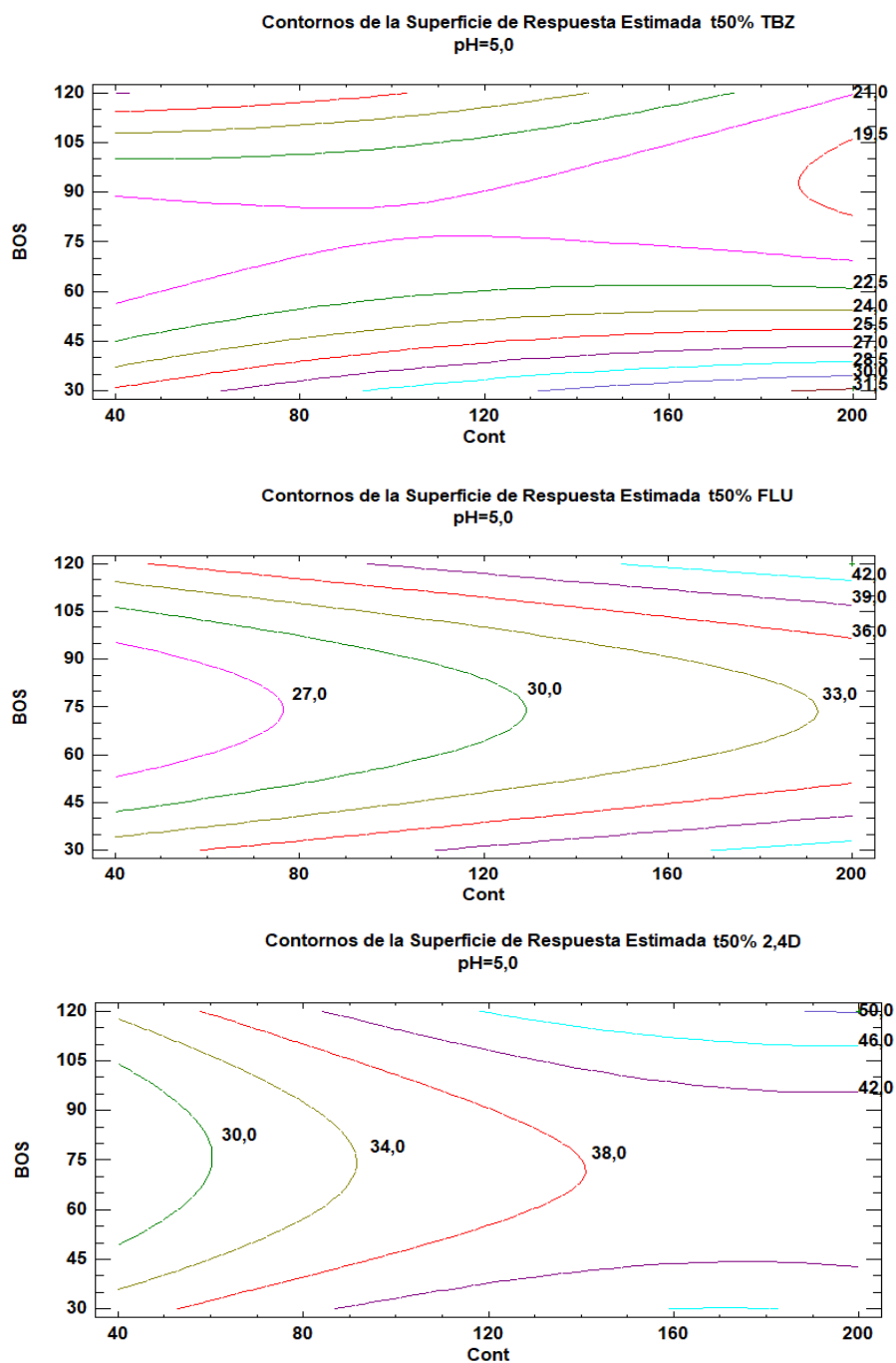


Figura 4-44. Contornos de las Superficies de Respuesta a pH 5.0 estimados para TBZ, FLU y 2,4D a partir de las Ecuaciones 4.18, 4.19 y 4.20 respectivamente.

La comparación entre las curvas de nivel obtenidas en los extremos del intervalo de pH estudiado (Figura 4-45) muestra un resultado muy interesante para los tres sustratos analizados. En el extremo inferior del intervalo de pH, los menores valores de $t_{50\%}$ se

observan para las soluciones con mayor concentración de contaminantes. Por el contrario, para el extremo superior del intervalo de pH, los menores valores de $t_{50\%}$ se observan para las soluciones con menor concentración de contaminantes. En otras palabras, hay un corrimiento del valor óptimo para la carga total de contaminantes al incrementar el pH inicial.

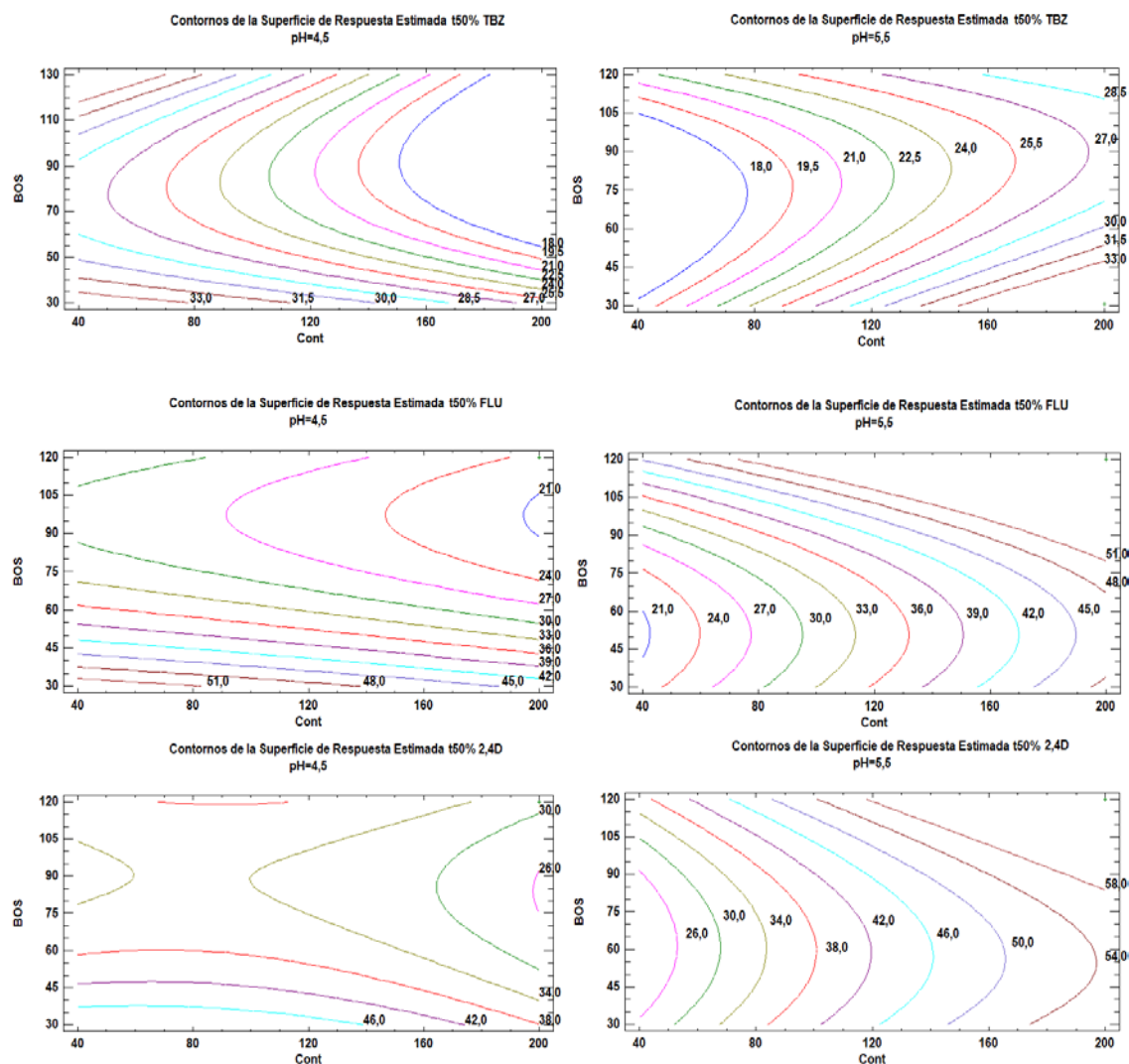


Figura 4-45. Contornos de las Superficies de Respuesta estimados para TBZ, FLU y 2,4D a partir de las Ecuaciones 4.18, 4.19 y 4.20, respectivamente. Izquierda pH = 4,5. Derecha pH = 5,5.

Por otra parte, al aumentar el pH inicial de trabajo desde 4,5 hasta 5,5 se observa que la concentración inicial óptima de SBO para la degradación del TBZ decrece muy levemente con el pH. En contraste, para los otros dos contaminantes este efecto es más evidente, siendo la disminución de $[SBO]_{opt}$ con el aumento del pH mucho más pronunciada para FLU que para 2,4D.

Respecto de los efectos promedio asociados al pH, la gráfica de efectos principales (Figura 4-43) muestra que un aumento en el valor inicial de esta variable resultó perjudicial tanto para el FLU como para el 2,4 D. En contraste, se encontró que, en promedio, el pH tuvo una influencia mucho menor en la superficie de respuesta del TBZ. Una posible explicación para este comportamiento es que, a diferencia de los contaminantes FLU y 2,4D, el pK_a del TBZ se encuentra dentro del rango de pH explorado en el diseño y por lo tanto una fracción no despreciable del TBZ se encuentra cargada positivamente. Dado que la carga de las macromoléculas es negativa y no cambia apreciablemente en el rango de pH estudiado, es probable que la especie $TBZH^+$ interactúe fuertemente con los grupos negativos de las SBO. Además, si se tiene en cuenta que el Fe(III) es estabilizado en solución por la presencia del aditivo, es posible que las SBO generen entornos locales, que incluyan tanto al Fe(III) como al TBZ, para los cuales la generación de especies reactivas no se vea afectada sustancialmente por el pH del medio y por lo tanto los valores de $t_{50\%}$ para el TBZ resulten prácticamente constantes en el intervalo estudiado. Esta hipótesis podría incluso explicar el efecto positivo de las SBO previamente discutido para el diseño experimental relacionado con los ensayos de degradación de soluciones de TBZ (Sección 4.3.1).

La carga de contaminantes sobre los tiempos de tratamiento de FLU y 2,4D muestra un comportamiento previsible, ya que al incrementar la carga inicial de contaminantes se obtienen mayores valores de $t_{50\%}$ para ambos contaminantes (Figura 4-43). En contraste, la carga total de contaminantes prácticamente no modifica los valores de $t_{50\%}$ para TBZ.

Finalmente se presentan los gráficos de interacción cruzada entre las tres variables mapeadas en el diseño experimental (Figura 4-46).

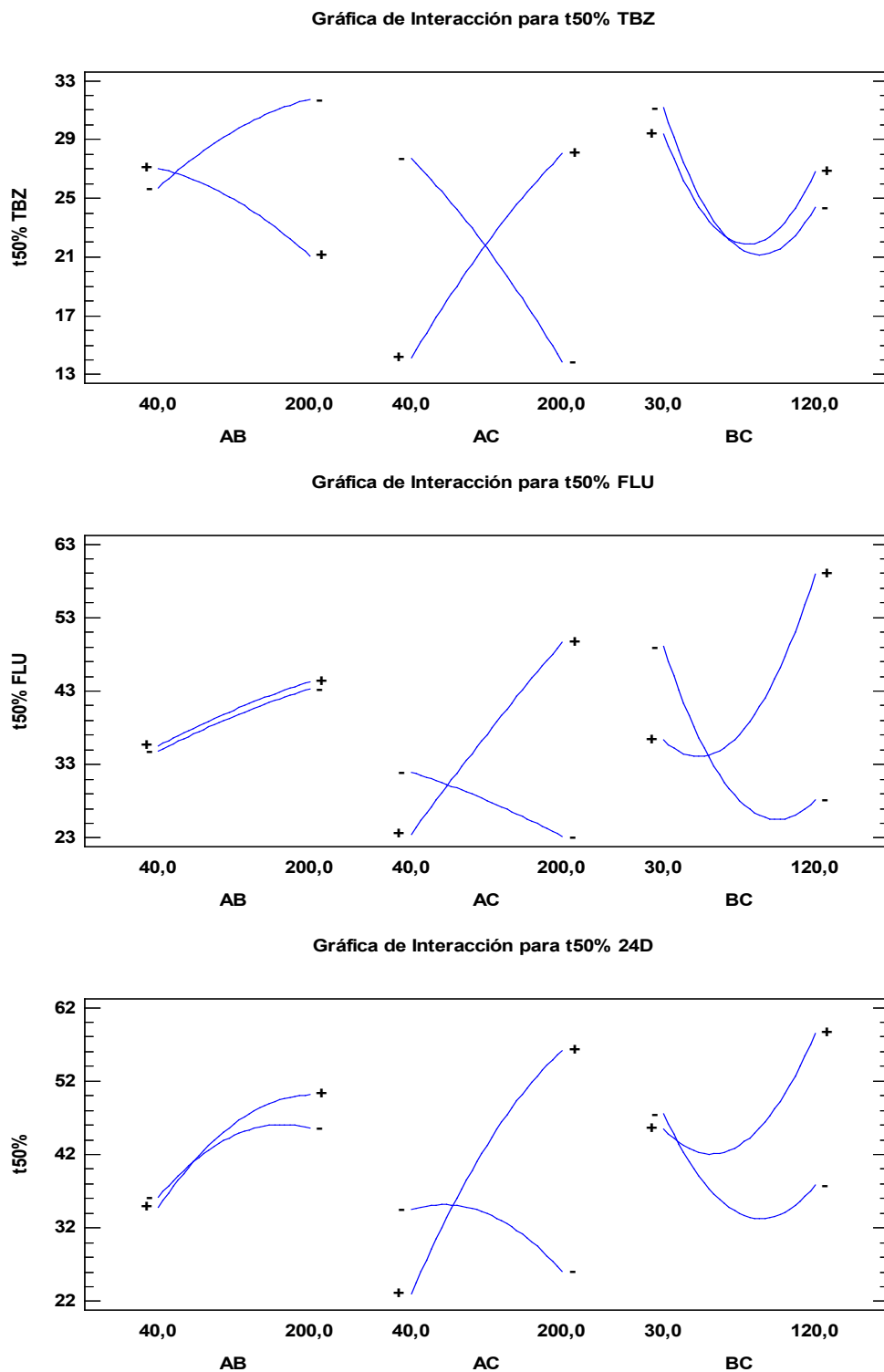


Figura 4-46. Efecto de la interacción cruzada entre las diferentes variables operativas empleadas en el diseño experimental sobre los $t_{50\%}$ para la degradación de TBZ, FLU y 2,4D.
Códigos empleados para cada variable: A = Contaminante, B = SBO, C = pH.

Al analizar los perfiles de interacción entre la carga de contaminantes y la concentración de SBO sobre los $t_{50\%}$ de cada uno de los sustratos se puede apreciar que el efecto cruzado es significativo únicamente para el TBZ. Además, si se observan las curvas correspondientes a la menor concentración de SBO para cada uno de los sustratos, si bien en todos los casos el $t_{50\%}$ aumenta con la concentración total de materia orgánica, este efecto es ligeramente menor para TBZ que para FLU y 2,4D. En otras palabras, a bajas concentraciones de aditivo, el $t_{50\%}$ aumenta linealmente con el aumento de la carga orgánica total para los tres contaminantes, esto sugiere que el proceso tiene un orden aparente cercano a cero y que la velocidad de generación de especies reactivas resulta limitante para las velocidades de degradación de los tres sustratos. Por otro lado, para altas concentraciones de aditivo, aunque se observa el mismo comportamiento para FLU y 2,4D, el TBZ muestra una dependencia claramente diferente sugiriendo que en presencia de SBO la velocidad de producción de especies capaces de degradar al TBZ no resulta limitante para la velocidad de degradación de este contaminante.

Cabe destacar que, como se mencionó previamente, el FLU tiene una menor solubilidad en agua que el TBZ para el rango de pH estudiado. Sin embargo, las gráficas de interacción cruzada muestran que el efecto positivo de las SBO en altas concentraciones solo se aprecia para el $t_{50\%}$ del TBZ. Esto sugiere que la capacidad de las SBO de actuar como surfactantes no tiene un impacto decisivo sobre el comportamiento de estos sistemas. Una diferencia fundamental entre el TBZ y el FLU, es que mientras que el pH del medio de reacción es similar al valor de pK_a del TBZ, el FLU tiene carga neutra en el rango de pH estudiado. Como se mencionó previamente, las SBO están cargadas negativamente en el intervalo de pH estudiado y además los estudios de la Sección 4.3.3., mostraron que la interacción entre el TBZ y las SBO es de tipo polar. Por lo tanto, los resultados de esta sección sugieren que la capacidad de las SBO para interactuar con el TBZ tiene un mayor efecto sobre la mejora en la eficiencia del tratamiento que las propiedades surfactantes de las SBO.

Las gráficas de interacción entre la carga total de contaminantes y el pH presentadas en la Figura 4-46 muestran un efecto cruzado significativo para los 3 contaminantes. Sin

embargo, nuevamente la interacción es mucho más importante para TBZ que para FLU y 2,4D. Brevemente, para la condición de pH más alta ensayada los tres contaminantes muestran un incremento apreciable de los tiempos de tratamiento con la carga orgánica. Este comportamiento puede explicarse considerando que el incremento de pH disminuye considerablemente la actividad catalítica del Fe(III) haciendo que la velocidad de producción de especies reactivas resulte limitante para las velocidades de degradación de los contaminantes y se incrementen los valores de $t_{50\%}$. En contraste, para la condición de pH más baja ensayada, los valores de $t_{50\%}$ muestran una disminución con la carga total de contaminante, siendo este efecto mucho más marcado para TBZ que para FLU y 2,4D. Dado que el valor de pH más bajo ensayado se encuentra por debajo del pK_a del TBZ, la especie mayoritaria de este contaminante presenta carga positiva y en estas condiciones es muy probable que la interacción SBO-TBZ resulte favorecida. En consecuencia, la disminución sustancial de los tiempos de tratamiento para el TBZ también sugiere que la interacción SBO-TBZ se produce en entornos cercanos a los sitios de generación de las especies oxidantes.

4.4. Conclusiones

Las sustancias tipo húmicas han demostrado ser aditivos interesantes para la remoción de contaminantes ligeramente solubles (TBZ), en concentraciones cercanas o por encima de su solubilidad, a través del proceso foto-Fenton modificado. Este resultado puede ser interesante en vistas a la aplicación de un procedimiento que implique la combinación del lavado de los suelos con soluciones de SBO, seguido del empleo la técnica foto-Fenton solar para tratar el efluente obtenido. Otra potencial aplicación podría estar relacionada con el tratamiento de los líquidos remanentes en botellas que contengan formulaciones con sustancias poco solubles como algunos fungicidas y pesticidas comúnmente usados en la industria agrícola.

Los estudios de fluorescencia y el análisis de las EEM mediante el algoritmo PARAFAC, han verificado la existencia de una interacción entre las SBO y el TBZ. En este contexto, el análisis multivariado de los datos de fluorescencia estacionaria ha resultado una herramienta particularmente útil para revelar aspectos mecanísticos de los procesos fotooxidativos que tienen lugar en mezclas complejas.

Los ensayos realizados en planta piloto con luz solar mostraron velocidades de degradación muy buenas a pH = 5,0, incluso para ensayos realizados empleando agua de red como matriz. Este resultado reviste particular importancia ya que la presencia de aniones inorgánicos tales como Cl^- y HCO_3^- , típicamente encontrados tanto en aguas naturales como en efluentes industriales, generalmente conlleva a reducciones sustanciales de las velocidades de tratamiento.

En las pruebas de toxicidad se comprobó que si bien se logró eliminar satisfactoriamente al Tiabendazol, algunos de sus intermediarios son aún más tóxicos que el propio compuesto de partida. Por este motivo, es necesario extender los tiempos de tratamiento más allá de la completa eliminación del contaminante inicial para asegurar la completa desaparición de la toxicidad del efluente a tratar.

Finalmente, se comprobó el efecto positivo de la presencia de SBO en la degradación de una mezcla de 3 contaminantes con diferentes propiedades fisicoquímicas, obteniéndose un valor óptimo para su concentración en estos sistemas. Asimismo, el empleo del diseño estadístico de experimentos y la metodología de análisis de superficies de respuesta permitió avanzar en el esclarecimiento de cuáles son las propiedades de las SBO que permiten una mejora sustancial en la degradación de ciertos contaminantes por sobre otros.

4.5. Bibliografía

- [1] Oller I., Malato S., Sánchez-Pérez J. (2011). Combination of advanced oxidation processes and biological treatments for wastewater decontamination—a review. *Science of the total environment* 409(20), 4141-4166.
- [2] Miralles-Cuevas S., Oller I., Aguirre A. R., Pérez J. S., Rodríguez S. M. (2014). Removal of pharmaceuticals at $\mu\text{g L}^{-1}$ by combined nanofiltration and mild solar photo-Fenton. *Chemical Engineering Journal* 239, 68-74.
- [3] Miralles-Cuevas S., Arqués A., Maldonado, M. I., Sánchez-Pérez J. A., Rodríguez, S. M. (2013). Combined nanofiltration and photo-Fenton treatment of water containing micropollutants. *Chemical engineering journal* 224, 89-95.
- [4] Soares P. A., Batalha M., Souza S. M. G. U., Boaventura R. A., Vilar V. J. (2015). Enhancement of a solar photo-Fenton reaction with ferric-organic ligands for the treatment of acrylic-textile dyeing wastewater. *Journal of environmental management* 152, 120-131.
- [5] Huang W., Brigante M., Wu F., Hanna K., Mailhot G. (2012). Development of a new homogenous photo-Fenton process using Fe (III)-EDDS complexes. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 239, 17-23.
- [6] Klammerth N., Malato S., Agüera A., Fernández-Alba A., Mailhot G. (2012). Treatment of municipal wastewater treatment plant effluents with modified photo-Fenton as a tertiary treatment for the degradation of micro pollutants and disinfection. *Environmental science & technology* 46(5), 2885-2892.
- [7] De Luca A., Dantas R. F., Esplugas S. (2014). Assessment of iron chelates efficiency for photo-Fenton at neutral pH. *Water research* 61, 232-242.
- [8] Georgi A., Schierz A., Trommler U., Horwitz C. P., Collins T. J., Kopinke F. D. (2007). Humic acid modified Fenton reagent for enhancement of the working pH range. *Applied Catalysis B: Environmental* 72(1-2), 26-36.
- [9] Gomis J., Carlos L., Prevot A. B., Teixeira A. C. S. C., Mora M., Amat A. M., Arques, A. (2015). Bio-based substances from urban waste as auxiliaries for solar photo-Fenton treatment under mild conditions: Optimization of operational variables. *Catalysis Today* 240, 39-45.

- [10] Vione D., Minella M., Maurino V., Minero C. (2014). Indirect photochemistry in sunlit surface waters: photoinduced production of reactive transient species. *Chemistry-A European Journal* 20(34), 10590-10606.
- [11] Montoneri E., Mainero D., Boffa V., Perrone D. G., Montoneri C. (2011). Biochemenergy: A project to turn an urban wastes treatment plant into biorefinery for the production of energy, chemicals and consumer's products with friendly environmental impact. *International Journal of Global Environmental Issues* 11(2), 170-196.
- [12] Ballesteros S. G., Costante M., Vicente, R., Mora M., Amat A. M., Arques A., Einschlag, F. G. (2017). Humic-like substances from urban waste as auxiliaries for photo-Fenton treatment: a fluorescence EEM-PARAFAC study. *Photochemical & Photobiological Sciences* 16(1), 38-45.
- [13] Ibarz R., Garvín A., Aguilar K., Ibarz A. (2016). Kinetic study and modelling of the UV photo-degradation of thiabendazole. *Food Research International* 81, 133-140.
- [14] Cassens J., Prudic A., Ruether F., Sadowski G. (2013). Solubility of pharmaceuticals and their salts as a function of pH. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 52(7), 2721-2731.
- [15] Prevot A. B., Avetta P., Berto S., Daniele P. G., Tabasso S., Mainero, D., Montoneri, E. (2015). Soluble Bio-based Substances Obtained from Urban Wastes: Isolation and Characterization. En *Soluble Bio-based Substances Isolated From Urban Wastes* (pp. 1-16). Springer, Cham.
- [16] Ferreira S. L., Dos Santos W. N., Quintella C. M., Neto B. B., Bosque-Sendra J. M. (2004). Doehlert matrix: a chemometric tool for analytical chemistry. *Talanta* 63(4), 1061-1067.
- [17] De Juan A., Tauler R. (2003). Chemometrics applied to unravel multicomponent processes and mixtures: Revisiting latest trends in multivariate resolution. *Analytica Chimica Acta* 500(1-2), 195-210.
- [18] Gemperline P. J., Cash E. (2003). Advantages of soft versus hard constraints in self-modeling curve resolution problems. Alternating least squares with penalty functions. *Analytical Chemistry* 75(16), 4236-4243.
- [19] Lawton W. H., Sylvestre E. A. (1971). Self modeling curve resolution. *Technometrics* 13(3), 617-633.

- [20] Ohno T. (2002). Fluorescence inner-filtering correction for determining the humification index of dissolved organic matter. *Environmental science & technology* 36(4), 742-746.
- [21] Bahram M., Bro R., Stedmon C., Afkhami A. (2006). Handling of Rayleigh and Raman scatter for PARAFAC modeling of fluorescence data using interpolation. *Journal of Chemometrics* 20(3-4), 99-105.
- [22] Gomis J., Prevot A. B., Montoneri, E., Gonzalez, M. C., Amat A. M., Martire D. O., Carlos L. (2014). Waste sourced bio-based substances for solar-driven wastewater remediation: Photodegradation of emerging pollutants. *Chemical Engineering Journal* 235, 236-243.
- [23] Santos-Juanes L., Sánchez J. G., López J. C., Oller I., Malato S., Pérez J. S. (2011). Dissolved oxygen concentration: A key parameter in monitoring the photo-Fenton process. *Applied Catalysis B: Environmental* 104(3-4), 316-323.
- [24] Zhang H., Choi H. J., Huang C. P. (2005). Optimization of Fenton process for the treatment of landfill leachate. *Journal of Hazardous Materials* 125(1-3), 166-174.
- [25] Torrades F., García-Hortal J. A., Nunez L. (2008). Fenton and photo-Fenton oxidation of a model mixture of dyes—overall kinetic analysis. *Coloration Technology* 124(6), 370-374.
- [26] Perez M., Torrades F., García-Hortal J. A., Domènech X., Peral J. (2002). Removal of organic contaminants in paper pulp treatment effluents under Fenton and photo-Fenton conditions. *Applied Catalysis B: Environmental* 36(1), 63-74.
- [27] Nichela D. A., Berkovic A. M., Costante M. R., Juliarena M. P., Einschlag F. S. G. (2013). Nitrobenzene degradation in Fenton-like systems using Cu (II) as catalyst. Comparison between Cu (II)-and Fe (III)-based systems. *Chemical engineering journal* 228, 1148-1157.
- [28] Cassens J., Prudic A., Ruether F., & Sadowski G. (2013). Solubility of pharmaceuticals and their salts as a function of pH. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 52(7), 2721-2731.
- [29] Stutz G. F. (1930). The scattering of light by dielectrics of small particle size. *Journal of the Franklin Institute* 210(1), 67-85.
- [30] Tway P. C., Love L. C. (1982). Photophysical properties of benzimidazole and thiabenzimidazole and their homologs. Effect of substituents and solvent on the nature of the transition. *The Journal of Physical Chemistry* 86(26), 5223-5226.

- [31] Tway P. C., Love L. C. (1982). Effects of excited-state prototropic equilibria on the fluorescence energies of benzimidazole and thiabenzimidazole homologs. *The Journal of Physical Chemistry* 86(26), 5227-5230.
- [32] Pignatello J. J., Oliveros E., MacKay A. (2006). Advanced oxidation processes for organic contaminant destruction based on the Fenton reaction and related chemistry. *Critical reviews in environmental science and technology* 36(1), 1-84.
- [33] PPDB: Pesticide Properties DataBase, University of Hertfordshire, United Kingdom. <http://sitem.herts.ac.uk/aeru/ppdb/en/Reports/350.htm>.

CAPÍTULO 5

EMPLEO DEL Cu(II) COMO

CATALIZADOR EN SISTEMAS TIPO-

FENTON

5. EMPLEO DEL Cu(II) COMO CATALIZADOR EN SISTEMAS TIPO FENTON

5.1. Introducción

La mayoría de los estudios relacionados con el tratamiento de contaminantes orgánicos persistentes mediante procesos Fenton han sido realizados utilizando hierro como catalizador^[1]. Dado que estos sistemas presentan algunas desventajas prácticas, se han investigado diversas modificaciones de los sistemas Fenton clásicos^[2]. Estudios recientes indican que algunas especies de cobre en solución acuosa pueden comportarse como catalizadores “tipo-Fenton”^[3-7]. El poder catalítico del cobre ha sido observado en varios sistemas incluyendo la degradación de compuestos tales como tintes^[8], EDTA^[9], derivados de fenol^[1], nitrobenceno^[6], compuestos farmacéuticos^[7], etc.

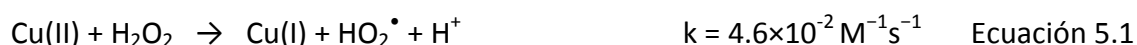
El cobre es un elemento traza esencial ampliamente distribuido en aguas dulces y mares. Los compuestos de cobre disueltos son importantes en reacciones de transformación de materia orgánica en medio acuoso, ya que reaccionan mucho más rápidamente con radicales hidropéroxido (HO_2^\cdot) y superóxido ($\text{O}_2^{\cdot-}$) que otras especies en solución. Los niveles de cobre disuelto en agua dulce no contaminada por lo general se encuentran entre 0,5 y 1,0 $\mu\text{g/L}$, aumentando a valores mayores de 2 $\mu\text{g/L}$ en las zonas urbanas^[5].

Una fracción importante de Cu(II) presente en el medio acuático se encuentra complejoado con sustancias orgánicas de origen biológico. Solo una pequeña fracción se encuentra como Cu(II) libre. La especiación del cobre, que controla su disponibilidad y toxicidad, depende de varios factores, principalmente el pH y tanto la naturaleza como la concentración de la materia orgánica presente^[5]. El 98% del cobre inorgánico disuelto lo constituyen las especies de Cu(II) tales como $\text{Cu}(\text{OH})^+$, $\text{Cu}(\text{OH})_2$, y $\text{Cu}(\text{CO}_3)_2^{2-}$; el 2% restante se encuentra coordinado principalmente a cloruros y fosfatos. En el suelo, la mayor parte del metal es insoluble o se encuentra unido a diversos ligandos inorgánicos y orgánicos^[5]. En el agua de mar, sin embargo, los complejos de cobre con ligandos orgánicos naturales son predominantes. El cobre en ambientes acuáticos suele formar complejos con aminoácidos, ácidos carboxílicos y ácidos húmicos. Estos procesos de

complejación pueden ocurrir incluso con contenidos bajos de materia orgánica. Más aún, la capacidad de complejación del cobre aumenta con el incremento del pH y la salinidad.

Uno de los constituyentes de los ríos urbanos en niveles variables es el Cu(I). Los perfiles de Cu(I) en las capas superiores del Océano Atlántico son consistentes con una fotorreducción de Cu(II) a Cu(I). Esta reducción junto con la oxidación del Cu(I) contribuyen a un ciclo redox dinámico. Los compuestos de Cu(I) son moderadamente solubles^[10] y, en ambientes aireados, son fácilmente oxidables a especies de Cu(II). En aguas marinas, la reducción de Cu(II) es aumentada por la presencia del ion cloruro y está probablemente controlada por quelantes orgánicos^[11]. La proporción de Cu(I) relativa a Cu(II) aumenta con el incremento en la concentración de bicarbonato y del pH. No obstante, el Cu(I) no sobrepasa el 0,5 % del Cu(II). El cloruro puede unirse fuertemente al Cu(I) y esto explica la presencia de Cu(I) en aguas marinas^[5,12,13]. La química del ciclo Cu(I)-Cu(II) ha sido muy estudiada en sistemas biológicos y hay evidencia de que reacciones similares ocurren en aguas naturales.

En cuanto a su reactividad frente a H₂O₂, el cobre muestra propiedades redox similares al hierro. Tanto el ion monovalente como el divalente pueden reaccionar con H₂O₂ generando los radicales OH• y HO₂•, por mecanismos similares a los sistemas Fe(II)/H₂O₂ y Fe(III)/H₂O₂^[4].



En este contexto, se han realizado algunos estudios empleando al cobre en Procesos Avanzados de Oxidación (PAOs), para lograr decolorar completamente y mineralizar parcialmente aguas contaminadas con colorantes en períodos de tiempo relativamente cortos^[6]. Dado que la elección de una determinada técnica requiere del compromiso entre una mayor efectividad y un menor costo, el análisis cinético en diferentes condiciones operativas resulta fundamental para un adecuado control de los factores que determinan la velocidad y la eficiencia global de los procesos.

Los radicales OH^\bullet generados pueden reaccionar con los sustratos (S) o con el propio oxidante^[14]:



Estudios previos relacionados con diferentes PAOs, han demostrado que un parámetro de diseño esencial es la fracción de radicales OH^\bullet capturada por el peróxido de hidrógeno^[14]. Por este motivo, se debe evitar el empleo de concentraciones altas de H_2O_2 para mantener la contribución de la reacción de la Ecuación 5.4 lo más pequeña posible^[14].

Es importante destacar que en los tratamientos tipo-Fenton, pueden producirse compuestos orgánicos intermediarios reductores (HR):



Una diferencia importante entre el sistema Fenton clásico y el que utiliza cobre como catalizador está en las dependencias con el pH de las solubilidades del Cu(II) y del Fe(III). La reacción Fenton catalizada por Fe(III) no es eficaz en condiciones cercanas a la neutralidad debido a la precipitación del hierro. Esto incide en los costos debido a la necesidad de ajustar el pH (antes y después del proceso) y limita la gama de aplicaciones tecnológicas. En cambio, la actividad catalítica del cobre predomina a pHs neutros debido a su solubilidad en esas condiciones^[7], permitiendo un rango de pH de trabajo más amplio en los sistemas tipo-Fenton catalizados por cobre (Cu(II)/ H_2O_2) en comparación con los sistemas tipo-Fenton catalizados por hierro (Fe(III)/ H_2O_2) que funcionan sólo en condiciones ácidas.

Si bien los sistemas Fenton basados en Cu(II) manifiestan la importante ventaja de generar eficientemente HO^\bullet en condiciones neutras, estos sistemas han sido menos estudiados que los sistemas catalizados por hierro. Los principales motivos son la elevada toxicidad del Cu(II) y su baja actividad catalítica a temperatura ambiente en comparación con el Fe(III). Debido a la baja actividad catalítica del cobre, para obtener velocidades de tratamiento aceptables, en principio sería necesario el empleo de concentraciones de

catalizador relativamente altas cuyos niveles de toxicidad serían inadmisibles. Sin embargo, investigaciones realizadas recientemente^[14] han demostrado que, sistemas operados a temperaturas moderadas (entre 60 y 80 °C), que emplean Cu(II) como catalizador en bajas concentraciones, pueden presentar no sólo altas actividades catalíticas sino también una serie de ventajas desde el punto de vista tecnológico.

Teniendo en cuenta el papel que tiene el cobre en muchos procesos biológicos que ocurren a valores de pH cercanos a la neutralidad y la tendencia del Cu(II) a formar distintos complejos, en la primera parte de este capítulo se presenta un análisis exhaustivo de los diferentes equilibrios de complejación entre el Cu(II) y los colorantes modelo empleados. Posteriormente, sobre la base del conocimiento adquirido en los estudios de complejación, se presentan y analizan los resultados obtenidos en ensayos cinéticos de degradación de los sustratos estudiados.

Entre las variables a analizar se consideraron el pH del medio, la temperatura de trabajo y las concentraciones de sustrato, oxidante y catalizador. Como variable de respuesta se emplearon tanto el grado de mineralización alcanzado como la evolución temporal de los espectros UV-vis. Los conjuntos de datos obtenidos en experimentos espectrofotométricos fueron analizados mediante el método de resolución multivariada de curvas (MCR-ALS) con el fin de extraer información tanto cualitativa como cuantitativa acerca de los diferentes equilibrios existentes y de los procesos cinéticos dominantes para los tratamientos estudiados.

Se eligieron como sustratos modelo los colorantes Amido Black 10B (Negro de Amido), la Alizarina Roja S y el Orange G (Naranja G). Estos colorantes son ampliamente utilizados en la industria textil como agentes de tinción. El Negro de Amido es un colorante diazoico, que posee estructuras aromáticas y enlaces azoicos (-N=N-). La Alizarina Roja S pertenece al grupo de los colorantes antraquinónicos. El Naranja G es un colorante ácido, sintético y azoico. Este tipo de estructuras se encuentran entre las más resistentes y no pueden ser completamente degradadas por procesos químicos o biológicos. Su resistencia a la

degradación se atribuye a sus complejas estructuras de anillos aromáticos que les otorgan alta termoestabilidad y fotoestabilidad.

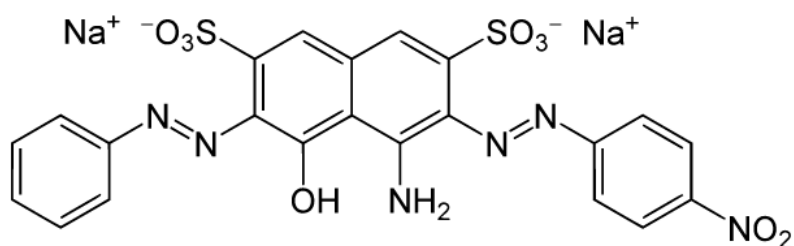


Figura 5-1. Estructura del Negro de Amido o Amido Black 10B.

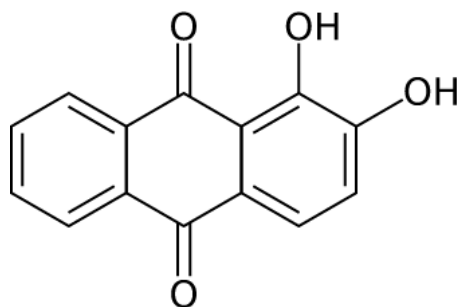


Figura 5-2. Estructura de la Alizarina Roja S.

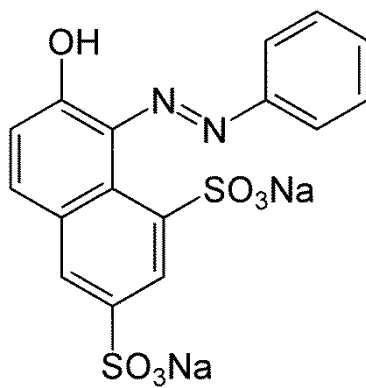


Figura 5-3. Estructura del Naranja G.

5.2. Materiales y Métodos

5.2.1. Reactivos analíticos

Se emplearon el Amido Black 10B (Anedra, Microscopía), Alizarina roja (Anedra, Microscopía), Naranja G (Biopack, Microscopía), Sulfato de Cobre (Merck, 99%), Peróxido de Hidrógeno (Panreac, 30% (p/v)), Metanol (Merck, Grado HPLC). En todos los casos los compuestos fueron usados sin previa purificación y las soluciones fueron preparadas en el día, utilizándose agua de calidad Milli-Q.

5.2.2. Determinaciones Analíticas

Se utilizaron como técnicas analíticas la espectrofotometría UV-Vis, el análisis del Carbono Orgánico Total (TOC) y el monitoreo de la evolución del pH del medio. Las medidas de absorbancia, TOC, así como la determinación de pH, se realizaron con las metodologías y el equipamiento detallados en el Capítulo 2.

5.2.3. Condiciones Experimentales

Para el estudio del equilibrio ácido-base de la Alizarina, el Negro de Amido y el Naranja G, se prepararon soluciones de concentración 0,05 mM de dichos colorantes. Cada una de las soluciones fue dividida en dos porciones iguales, a una de ellas se le ajustó el pH a un valor de 2,0 y la otra a un valor de 12,0 empleando soluciones concentradas de HClO_4 y NaOH , respectivamente. Mediante el empleo de diferentes proporciones de las soluciones anteriores se obtuvieron muestras de AR, AB y OG de concentración constante y diferentes valores de pH. Posteriormente, a esas soluciones se les barrió el espectro UV-vis entre 200 y 800 nm en una celda de 1 cm de camino óptico.

Para los ensayos de complejación, se prepararon soluciones de 25 ml conteniendo Cu(II) y el colorante deseado en diferentes proporciones. Luego de la mezcla, se ajustó el pH de la solución con $\text{HClO}_4/\text{NaOH}$ y se colocaron las soluciones durante 60 minutos en un baño termostatzado a 40 °C. Posteriormente las soluciones se enfriaron hasta 20 °C y se les ajustó nuevamente el pH al valor deseado. El rango de concentraciones utilizado para Cu(II), AR y AB fue desde 0 hasta 0,15 mM. Para los ensayos en presencia de H_2O_2 se trabajó de manera similar, pero con una concentración de 10 mM de oxidante y en presencia de Metanol como agente secuestrante para evitar la posible degradación de los complejos debido a la formación de radicales HO^\bullet .

En los experimentos cinéticos, se trabajó en reactores de vidrio pirex de 250 ml de capacidad con agitación continua. Las soluciones fueron preparadas de manera similar a la de los ensayos de complejación pero en ausencia de scavenger. Se trabajó a distintas temperaturas (entre 55 y 75 °C) y a diferentes valores de pH (entre 4,5 y 6,5). El agregado de H_2O_2 dio el inicio a la reacción. En tiempos preestablecidos se tomaron 2 ml de muestra que fueron inmediatamente agregados a tubos de ensayo con 1 ml de metanol con el propósito de detener la reacción. A las diferentes muestras se les midió el espectro UV-vis en el rango de 200 a 800 nm en una celda de cuarzo de un 1 cm de camino óptico.

5.2.4. Análisis quimiométrico de los espectros de absorción UV-vis.

En la mayoría de los trabajos relacionados con la degradación de colorantes mediante el empleo de PAOs se ha utilizado la evolución temporal de la absorbancia (usualmente a la longitud de onda correspondiente a algún máximo de absorción del contaminante) para caracterizar los perfiles de decoloración. Este método de análisis es sencillo, de muy bajo costo y permite una rápida caracterización de la cinética del proceso.

No obstante, esta metodología solo puede aplicarse de manera confiable en casos en los que no haya un grado de avance significativo de la reacción y siempre que una única

especie contribuya a la absorbancia en la región espectral considerada. Por este motivo, se utilizaron estrategias más robustas, en particular la resolución multivariada de curvas (MCR-ALS), para analizar los distintos equilibrios presentes en los diferentes sistemas y poder así obtener tanto las funciones de distribución como los espectros de las especies involucradas. Asimismo, para los ensayos cinéticos se aplicó la técnica MCR-ALS con el propósito de obtener información acerca de la evolución temporal de las diferentes especies presentes en el medio de reacción y de sus características espectroscópicas más relevantes. Los fundamentos y el modo de aplicación de esta metodología de trabajo fueron descriptos previamente en el Capítulo 2.

5.3. Resultados y discusión

5.3.1. Ensayos de Complejación

Como se mencionó previamente en la introducción, la capacidad de formar complejos del Cu(II), sumado al amplio rango de pHs en los que es capaz de actuar, hace imprescindible conocer los diferentes complejos formados entre el Cu(II) y los colorantes empleados. Además, como se discutirá más adelante, los estudios realizados muestran que el H₂O₂ es capaz de participar en la formación de complejos. En este contexto, en la primera parte de este capítulo se presenta un estudio exhaustivo de los diferentes complejos de Cu(II) y los colorantes empleados en el rango de pHs comprendido entre 3,0 y 7,0, para concentraciones variables de Cu(II), tanto en presencia como en ausencia de H₂O₂.

5.3.1.1. Análisis de los equilibrios ácido-base de la Alizarina

Previamente al estudio de complejación entre Cu(II) y Alizarina, se analizó el efecto del pH en ausencia de Cu(II). Los espectros UV-vis obtenidos durante la titulación de una solución de Alizarina de concentración 0,05 mM entre pH = 2,0 y 12,0 se muestran en la Figura 5-4.

Como puede observarse ocurren importantes cambios en los espectros de las soluciones debido a cambios ácido-base en la molécula de Alizarina.

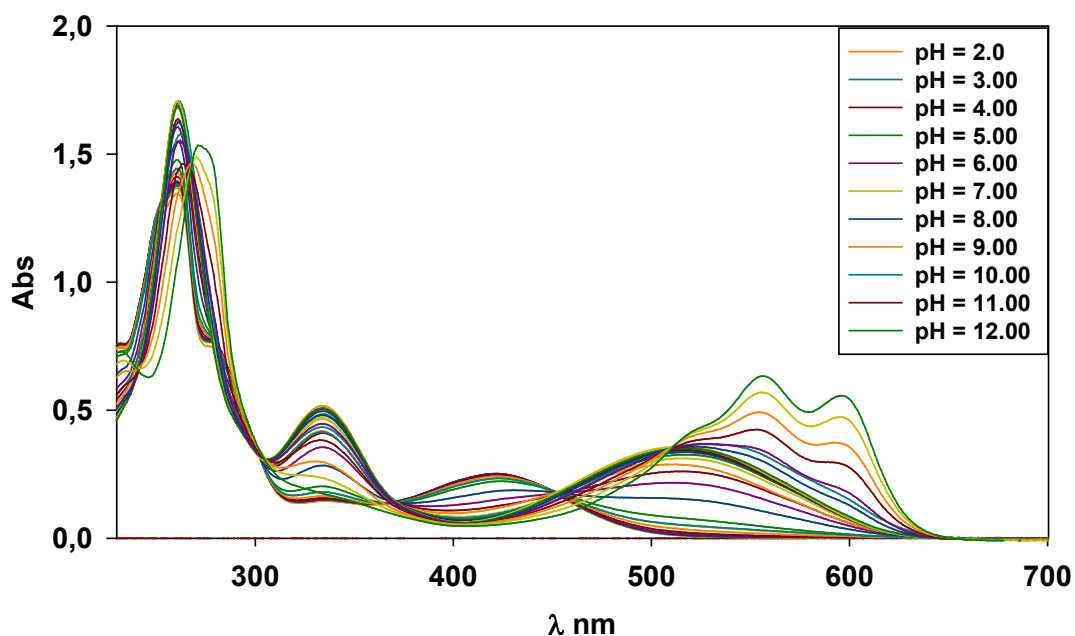


Figura 5-4. Espectros UV-vis de la titulación de una solución de AR = 0,05 mM.

Posteriormente, se trabajó con las matrices de los espectros UV-vis registrados, mediante la técnica MCR-ALS para poder extraer las contribuciones individuales. Los resultados mostraron que, en el rango de pH estudiado, existen 3 formas ácido-base de la Alizarina. Se pudieron obtener las funciones de distribución de las distintas especies así como los espectros de absorción UV-vis individuales de cada uno de ellos (Figuras 5-5 y 5-6). A partir de las funciones de distribución se evaluaron los valores de pKa asociados para ambos equilibrios ácido-base: $pK_{a1} = 5,8 \pm 0,1$ y $pK_{a2} = 11,2 \pm 0,1$. Cabe destacar que, las formas protonada (ARH_2) y monodeprotonada (ARH^-), que predominan en el rango de valores de pH relevante para los sistemas $Cu(II)/H_2O_2$, exhiben bandas con máximos en el espectro UV-Vis ubicados a 422 nm y 517 nm, respectivamente.

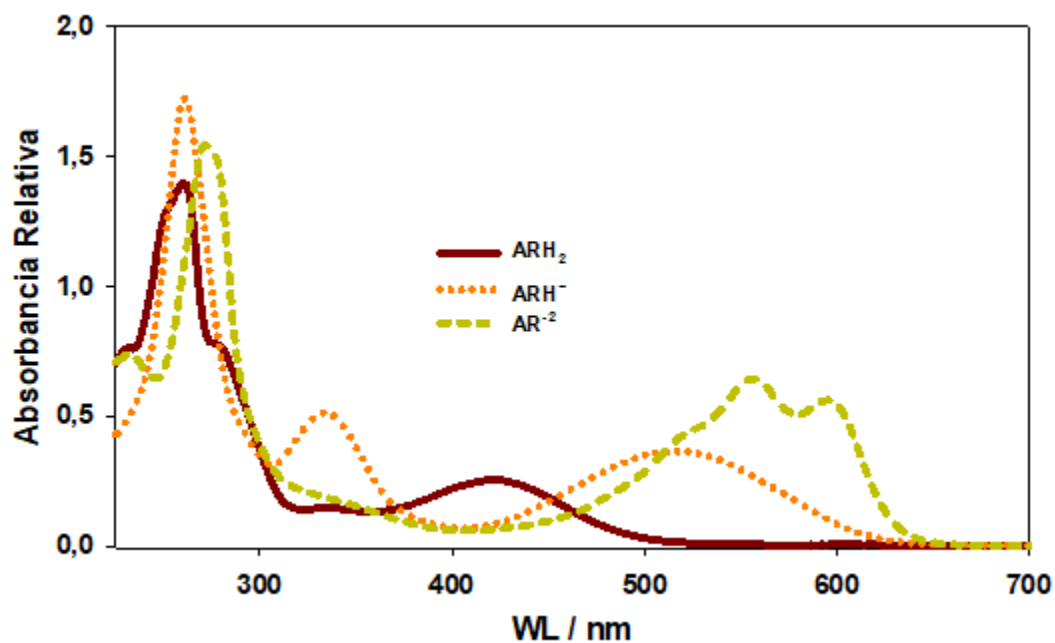


Figura 5-5. Espectros UV-vis obtenidos por MCR-ALS de la titulación de una solución de AR = 0,05 mM.

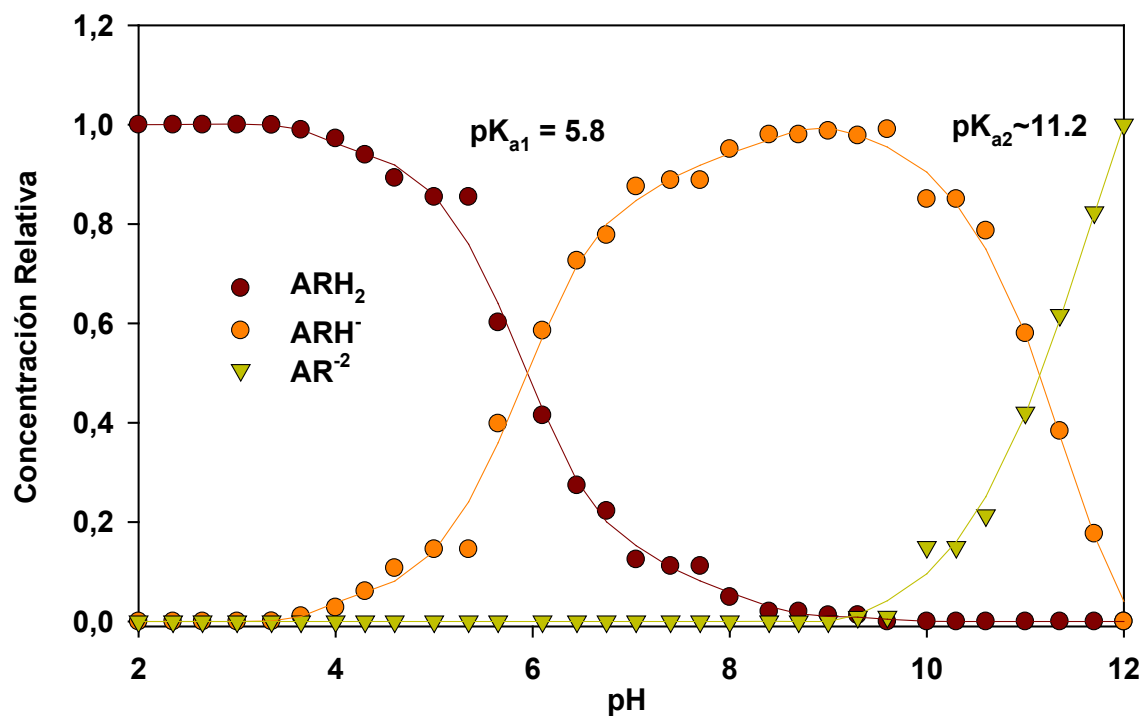


Figura 5-6. Funciones de distribución obtenidas por MCR-ALS de la titulación de una solución de AR = 0,05 mM.

5.3.1.2. Sistemas conteniendo Cu(II) y Alizarina

A continuación, se realizó una serie de ensayos en sistemas conteniendo Cu(II) y AR. Como se vio en la sección anterior el espectro UV-vis de la Alizarina cambia fuertemente con el pH. El espectro UV-vis del Cu(II) también sufre variaciones con el pH debido a cambios en su esfera de coordinación (Figura 5-7).

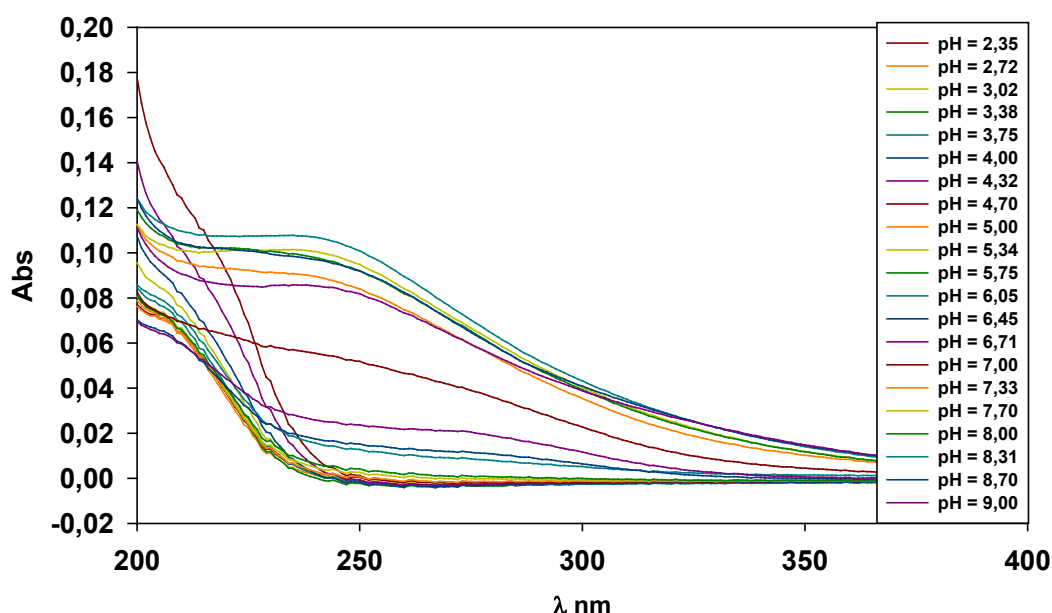


Figura 5-7. Espectros UV-vis de la titulación de una solución de $\text{CuSO}_4 = 0,05 \text{ mM}$.

En base a este resultado, es esperable que los complejos formados dependan también fuertemente del pH del medio. Por lo tanto, para el sistema Cu(II)/AR, se realizaron ensayos a diferentes valores de pH (3, 4, 5, 6 y 7). Para cada condición de pH estudiada se realizaron dos series de ensayos. En una serie se mantuvo constante la concentración de Cu(II) y se fue variando la concentración de Alizarina (“modo ligando variable”), mientras que en la otra se mantuvo constante la concentración de Alizarina y se fue variando la concentración de Cu(II) (“modo Cu(II) variable”). Las relaciones $[\text{Cu(II)}]/[\text{AR}]$ o $[\text{AR}]/[\text{Cu(II)}]$ se variaron entre 0 y 3.

Cabe destacar que los cambios más interesantes en las formas de los espectros se observaron en los ensayos en los que varió la concentración de Cu(II) manteniéndose fija la concentración de AR, debido a que para los experimentos realizados en el “modo ligando variable” un pequeño agregado de AR genera cambios espectrales lo suficientemente grandes como para enmascarar otros efectos.

El primer ensayo se realizó a pH = 3,0 y los espectros obtenidos se muestran en la Figura 5-8.

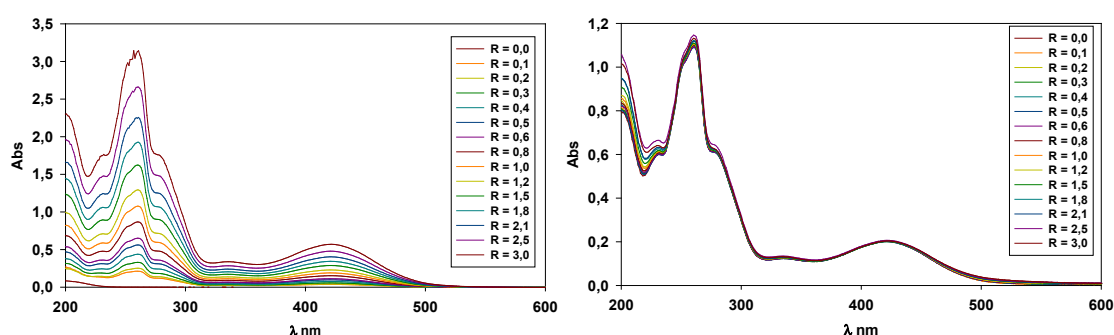


Figura 5-8. Espectros UV-vis para un sistema conteniendo Cu(II) y AR a pH = 3,0 para (a) “modo AR variable” con $[Cu(II)] = 0,05$ mM, (b) “modo Cu(II) variable” con $[AR] = 0,05$ mM.

Como puede observarse en la Figura 5-8b, no hay cambios sustanciales en los espectros de absorción de las diferentes soluciones. Por otra parte, los cambios en los espectros de la Figura 5-8a son los esperados para soluciones con concentraciones crecientes de AR como único soluto, por lo que se puede asumir que en estas condiciones la Alizarina no compleja al Cu(II).

Posteriormente se realizó el mismo ensayo pero empleando soluciones cuyo pH fue ajustado a un valor de 4,0. En contraste con los resultados obtenidos a pH 3,0, los espectros de la Figura 5-9b, obtenidos en “modo Cu(II) variable”, muestran cambios notorios a simple vista, que no pueden explicarse como la suma de las contribuciones individuales debidas a cada uno de los componentes de la mezcla y por lo tanto sugieren la formación de un complejo de coordinación.

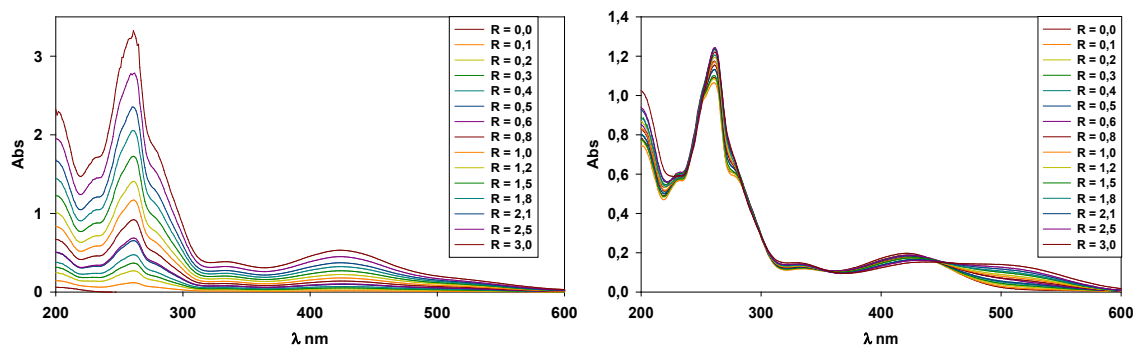


Figura 5-9. Espectros UV-vis para un sistema conteniendo Cu(II) y AR a pH = 4,0 para (a) “modo AR variable” con $[Cu(II)] = 0,05 \text{ mM}$, (b) “modo Cu(II) variable” con $[AR] = 0,05 \text{ mM}$.

Por otra parte, tal como se mencionó previamente, para los espectros obtenidos en el “modo AR variable” (Figura 5-9a) las diferencias cualitativas son difíciles de apreciar debido al incremento de la absorbancia en toda la región espectral analizada. Por este motivo, para los ensayos realizados a valores superiores de pH solo se presentarán los espectros obtenidos en el “modo Cu(II) variable”. A continuación, se muestran los resultados correspondientes a los ensayos a pHs = 5, 6 y 7 (Figura 5-10).

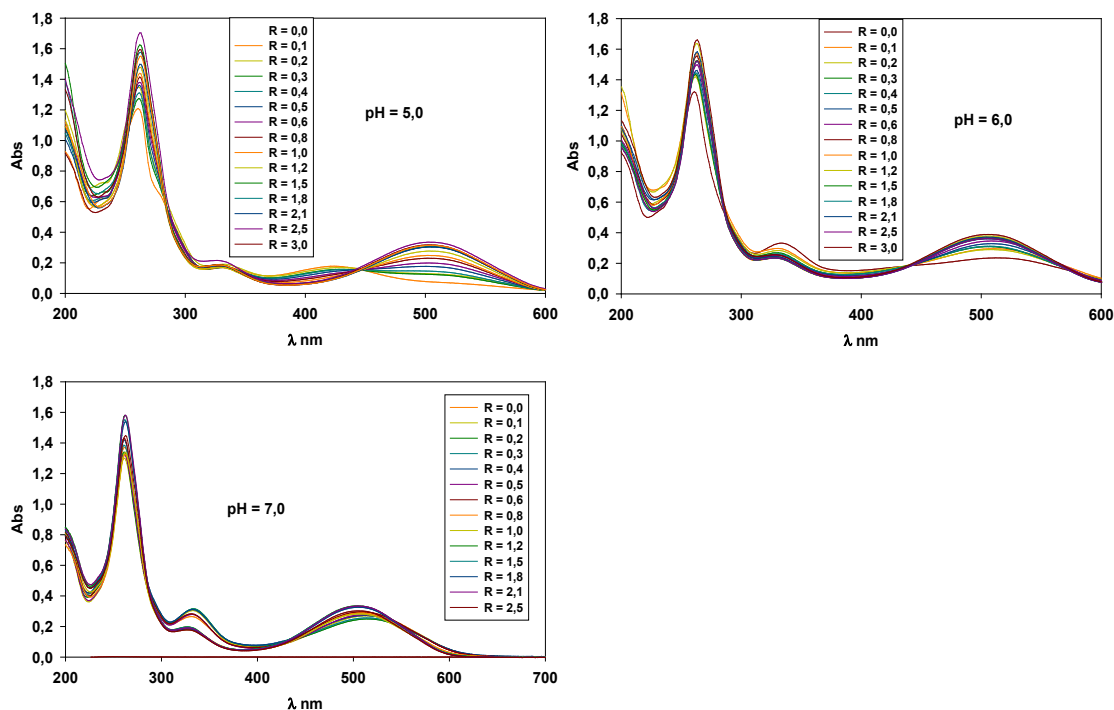


Figura 5-10. Espectros UV-vis para un sistema conteniendo Cu(II) y AR a pHs = (a) 5, (b) 6, (c) 7 para el “modo Cu(II) variable” con $[AR] = 0,05 \text{ mM}$.

En las Figuras 5-9b y 5-10, se puede apreciar claramente como a medida que aumenta el pH, la banda de absorción cercana a 500 nm se forma cada vez más fácilmente. La posición de esta banda sugiere que la formación del complejo podría deberse a la coordinación del Cu(II) por parte de la forma monodeprotonada de la AR, ya que esta forma es la que presenta un máximo de absorción cerca de los 505 nm y predomina a valores de pHs cercanos a la neutralidad.

Las matrices conteniendo los espectros de la Figura 5-9b y los correspondientes a la Figura 5-10 fueron analizadas mediante el algoritmo MCR-ALS de manera habitual. Sin embargo, debido a importantes solapamientos espectrales, las resoluciones no arrojaron resultados concluyentes y no se pudo determinar el número de complejos formados ni su estequiometría. Por este motivo, se hicieron ensayos adicionales en los que se siguió una estrategia experimental diferente. En una nueva serie de experimentos, se mantuvieron constantes las proporciones de Cu(II) y AR, pero se varió el pH del medio. En este contexto, se realizaron titulaciones variando el pH desde 2,0 hasta 9,0 para tres relaciones de concentración diferentes ($R = [Cu(II)]/[AR]$: 0,33, 1,4 y 3,0).

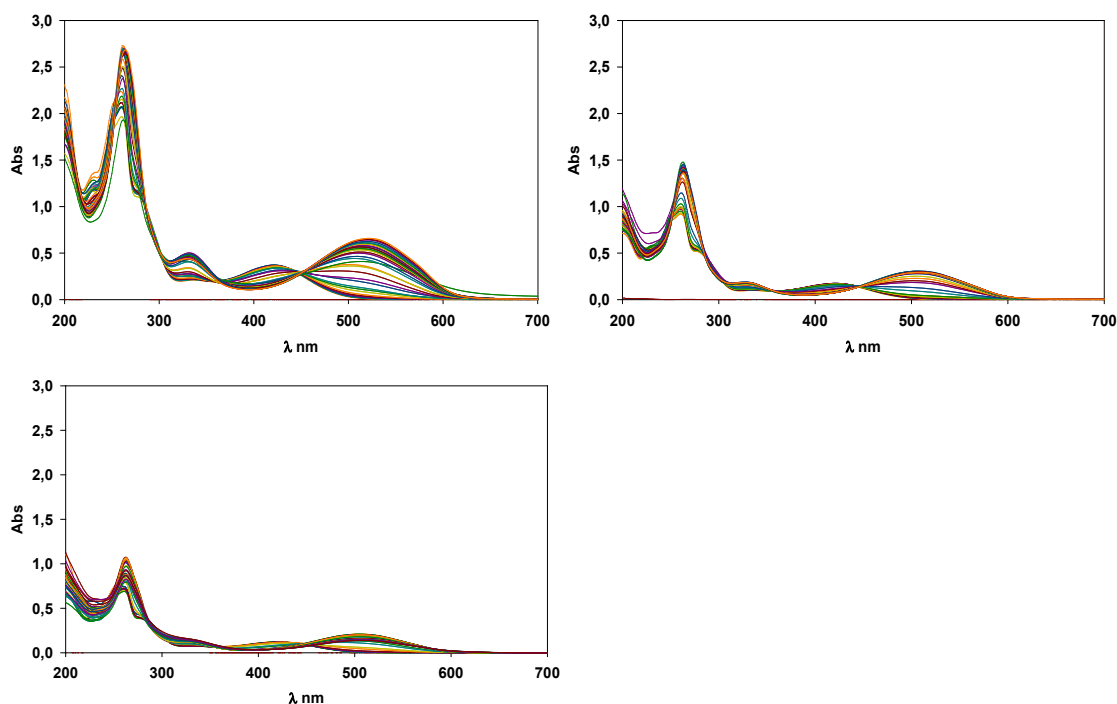


Figura 5-11. Espectros UV-vis para la titulación de un sistema conteniendo Cu(II) y AR entre pHs = 2 y 9 para las $R = [Cu(II)]/[AR] = 0,33, 1,4$ y 3.

Como puede apreciarse en la Figura 5-11, a pesar de haber trabajado en relaciones de concentración distintas, los perfiles espectrales son cualitativamente similares. Gracias al análisis conjunto de los resultados presentados en las Figuras 5-5 a 5-11 mediante la estrategia de “apilamiento” o “aumento” de matrices descrita en el Capítulo 2, el algoritmo MCR-ALS pudo resolver satisfactoriamente los perfiles espectrales individuales correspondientes a cada una de las especies contribuyentes.

El análisis con el algoritmo MCR-ALS evidenció la formación de un complejo entre el Cu(II) y la Alizarina cuya estequiometría Cu(II):AR resultó ser 1:1 (CuAR). Los espectros obtenidos, mediante la resolución multivariada de curvas, para cada una de las contribuciones individuales se muestran en la Figura 5-12.

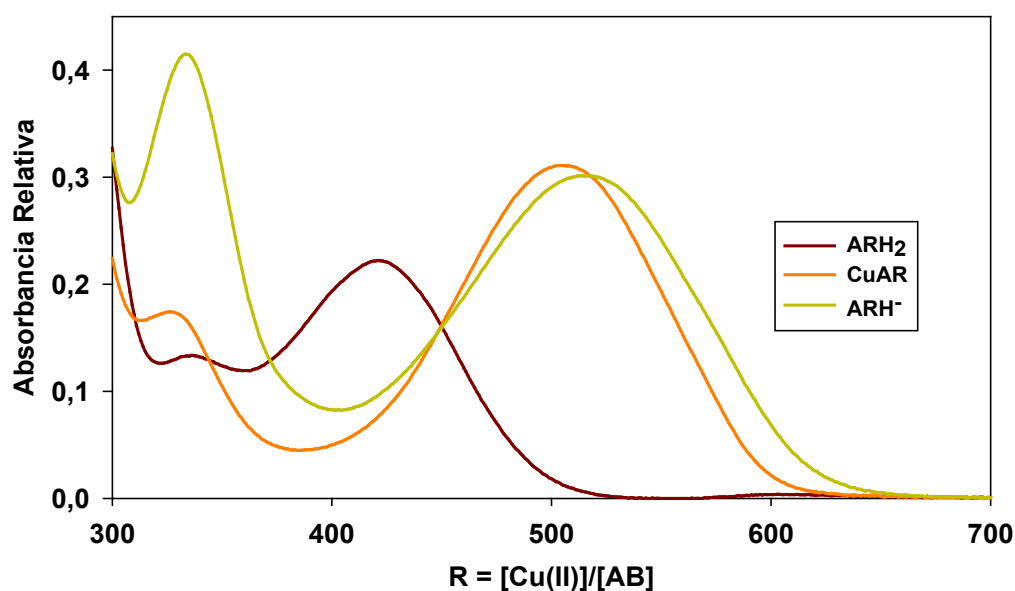


Figura 5-12. Espectros UV-vis obtenidos por MCR-ALS de la titulación de soluciones conteniendo Cu(II) y AR a valores de pH = 4, 5, 6 y 7.

El análisis de los perfiles espectrales muestra que el complejo de CuAR tiene un espectro de absorción muy similar al de una de las formas ácido-base de la Alizarina (con su máximo de absorción corrido unos pocos nanómetros hacia el violeta). Cabe destacar que el alto grado de similitud entre el espectro del complejo y el espectro de la forma aniónica

ARH^- explica la dificultad para determinar de manera inequívoca la proporción de complejo formado y su estequiometría a partir del análisis de los resultados de las figuras 5.9b y 5.10.

Para el complejo $CuAR$ de estequiometría 1:1 se encontró un máximo de absorción a 502 nm, un coeficiente de extinción molar de $7384\text{cm}^{-1}\text{M}^{-1}$ y constantes condicionales de formación del orden de 10^4 , 10^6 y 10^7 para soluciones de pH 4, 5 y 6, respectivamente. Las funciones de distribución correspondientes a cada pH se muestran en la Figura 5-13.

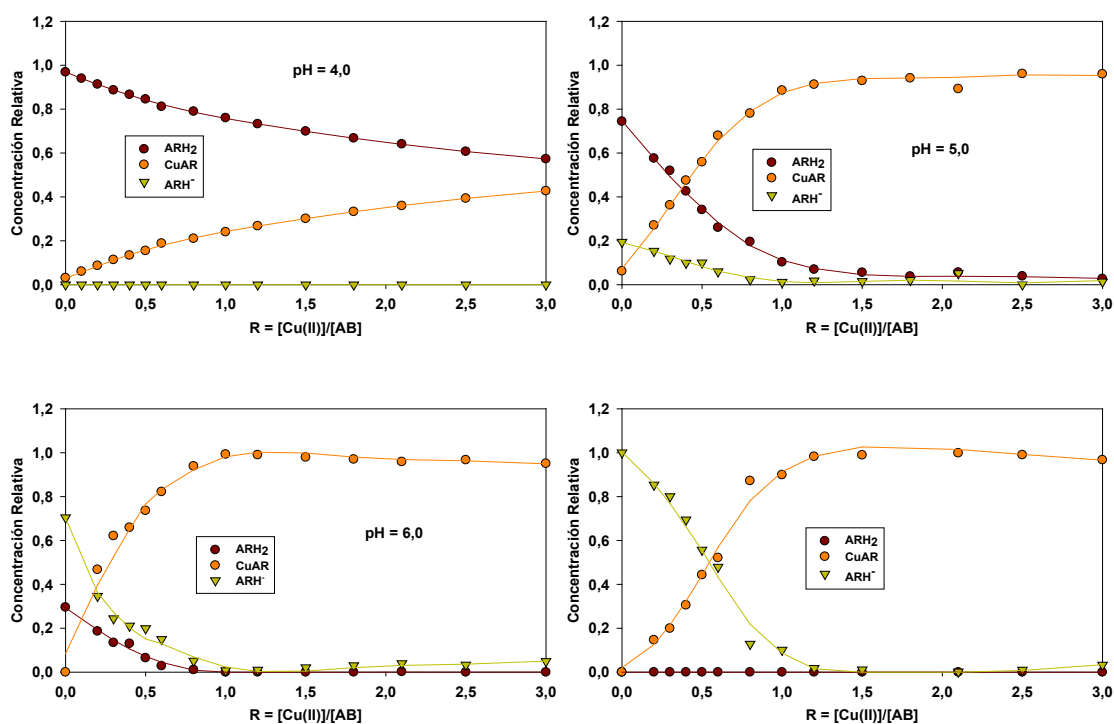


Figura 5-13. Funciones de distribución obtenidas por MCR-ALS de la titulación de soluciones conteniendo $Cu(II)$ y AR a valores de pH = 4, 5, 6 y 7.

5.3.1.3. Análisis de los equilibrios ácido-base del Negro de Amido

Mediante un el procedimiento similar al empleado para las soluciones conteniendo $Cu(II)$ y AR, en una primera etapa se analizó el sistema en ausencia de $Cu(II)$. Se realizó la

titulación ácido-base, en el rango de valores de pH comprendido entre 2,0 y 12,0, empleando una solución de Negro de Amido de concentración 0,05 mM tal como se describió en la sección experimental. La Figura 5-14, muestra que no ocurren mayores cambios en la absorbancia de las soluciones al cambiar el pH por debajo de pH = 8,0.

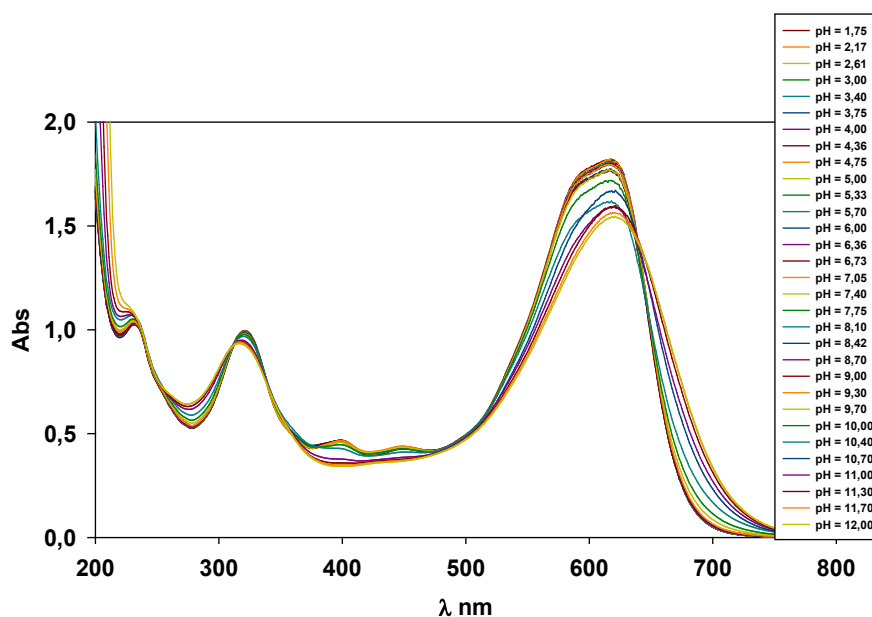


Figura 5-14. Espectros UV-vis de la titulación de una solución de AB = 0,05 mM entre pHs = 2,0 y 12,0.

El análisis por MCR-ALS de los resultados presentados en la Figura 5-14 muestra que existen 2 formas ácido-base del Negro de Amido. Los espectros de absorción individuales y las funciones de distribución correspondientes se obtuvieron mediante el modelado híbrido con el algoritmo MCR-ALS. Los resultados de la resolución se muestran en la Figura 5-15. El valor óptimo para el pK_a del equilibrio entre ambas formas ácido-base arrojado por el modelo fue $10,7 \pm 0,1$.

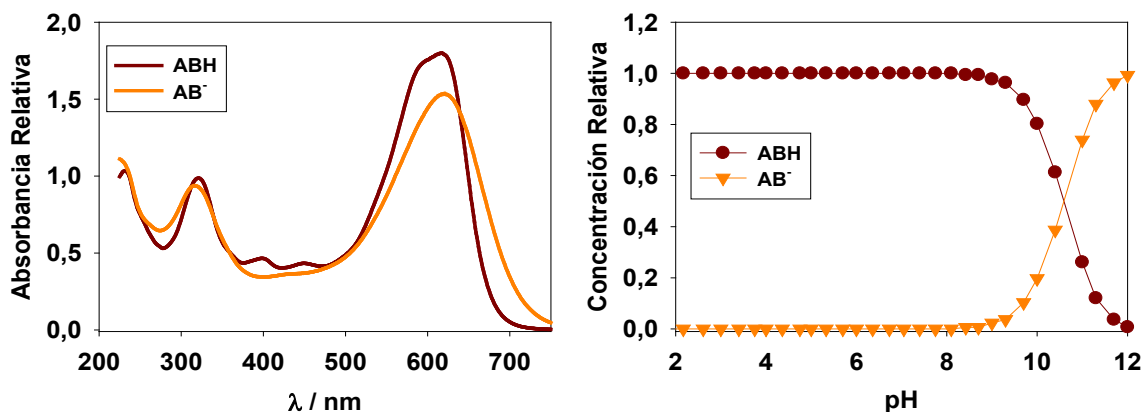


Figura 5-15. Funciones de distribución obtenidas por MCR-ALS de la titulación de una solución de $AB = 0,05 \text{ mM}$.

5.3.1.4. Sistemas conteniendo Cu(II) y Negro de Amido

Posteriormente se procedió a estudiar el sistema conteniendo Cu(II) y Negro de Amido de manera similar al sistema Cu(II)/AR. A diferencia de lo que ocurre con el espectro UV-vis de la Alizarina, el espectro UV-vis del Negro de Amido no presenta cambios en el rango de pH en el que se realizaron los ensayos de complejación (entre 3,0 y 7,0), por lo que a priori se podría esperar que el análisis del sistema no fuera tan complejo.

La Figura 5-16 muestra que para el sistema Cu(II)/AB en el “modo Cu(II) variable”, no se observan cambios apreciables a $\text{pH} = 3,0$, aunque se observan cambios pequeños a $\text{pH} = 4,0$. Estos resultados indican que para estas condiciones de pH no se forman complejos en una gran extensión. En esta ocasión no se muestran los espectros en el “modo ligando variable” debido a que, como ocurrió con la AR, los cambios espectrales debidos al agregado de AB producen cambios muy pronunciados como para que se puedan apreciar otros efectos, particularmente en la zona comprendida entre 500 y 700 nm.

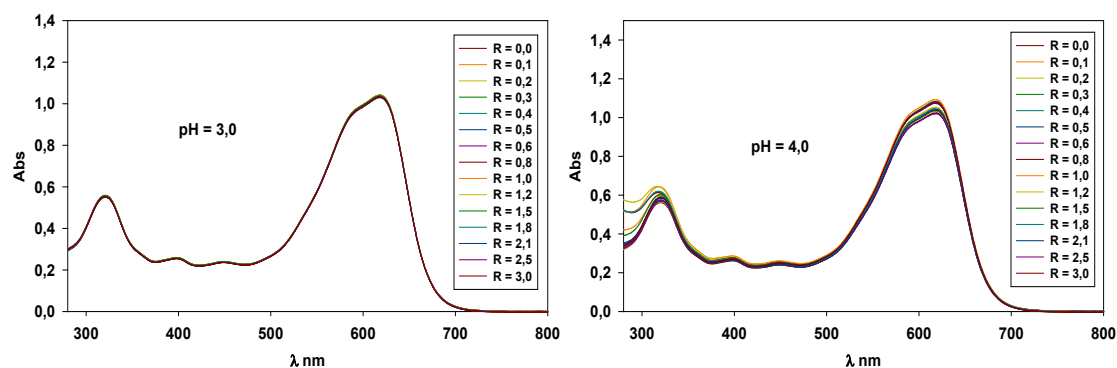


Figura 5-16. Espectros UV-vis para un sistema conteniendo Cu(II) y AB a pHs = (a) 3 y (b) 4 para el “modo Cu(II) variable” con $[AB] = 0,05 \text{ mM}$.

Por otro lado, para los ensayos realizados a pH = 5, 6 y 7 en el “modo Cu(II) variable” se observaron cambios espectrales muy pronunciados (Figura 5-17).

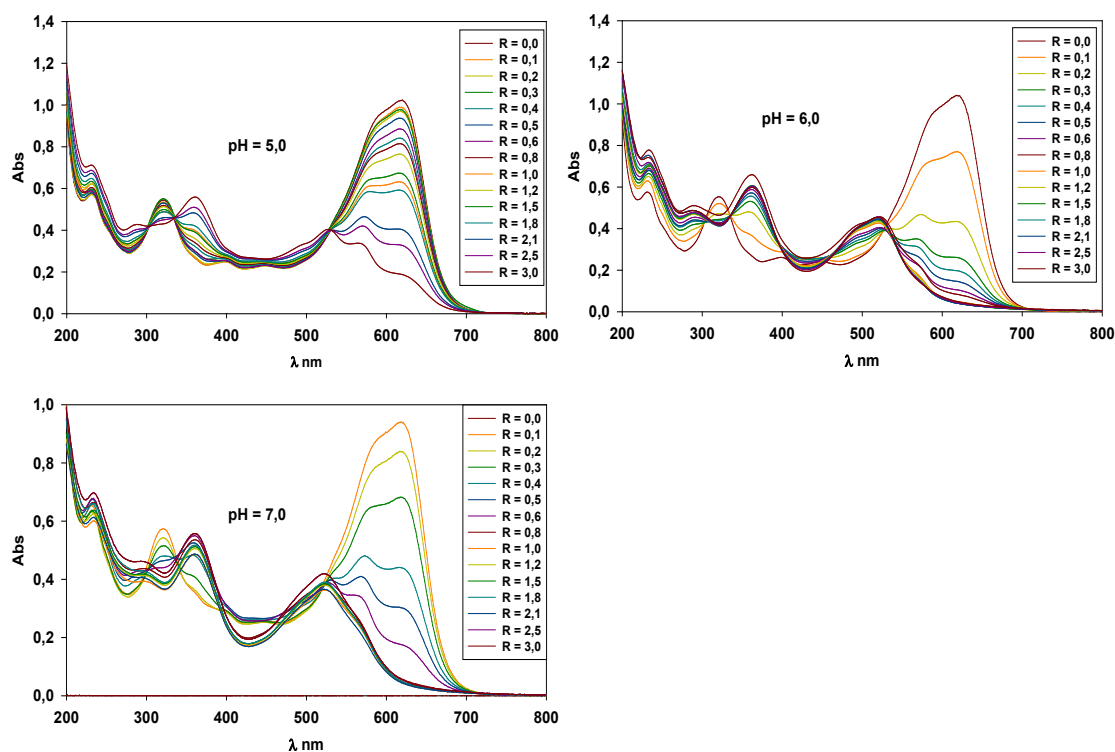


Figura 5-17. Espectros UV-vis para un sistema conteniendo Cu(II) y AB a pHs = (a) 5, (b) 6 y (c) 7 para el “modo Cu(II) variable” con $[AB] = 0,05 \text{ mM}$.

Los espectros UV-vis correspondientes a los ensayos realizados para valores de pH iguales a 5, 6 y 7, fueron analizados mediante el algoritmo MCR-ALS de manera habitual. La descomposición de las matrices de datos mediante el algoritmo reveló la existencia de 2 contribuciones para el sistema Cu(II)/AB para cada uno de los pHs analizados. En la Figura 5-18, se muestran las contribuciones espectrales individuales, mientras que la Figura 5-19 muestra los perfiles de concentración correspondientes obtenidos para cada pH.

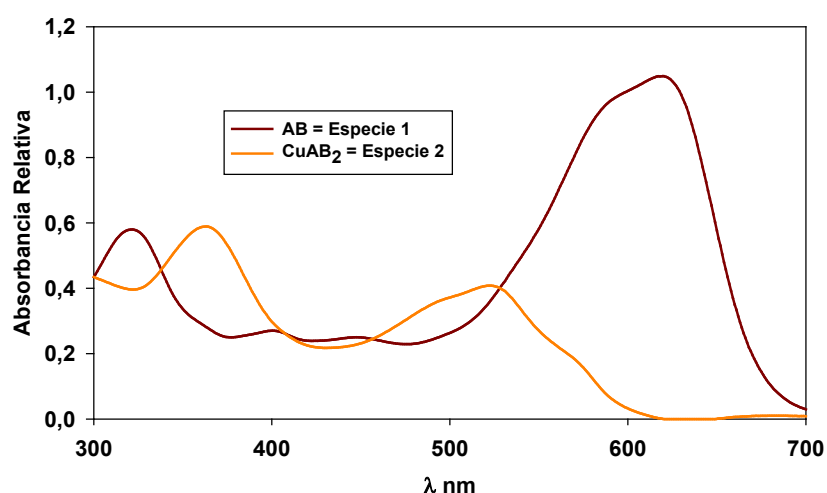
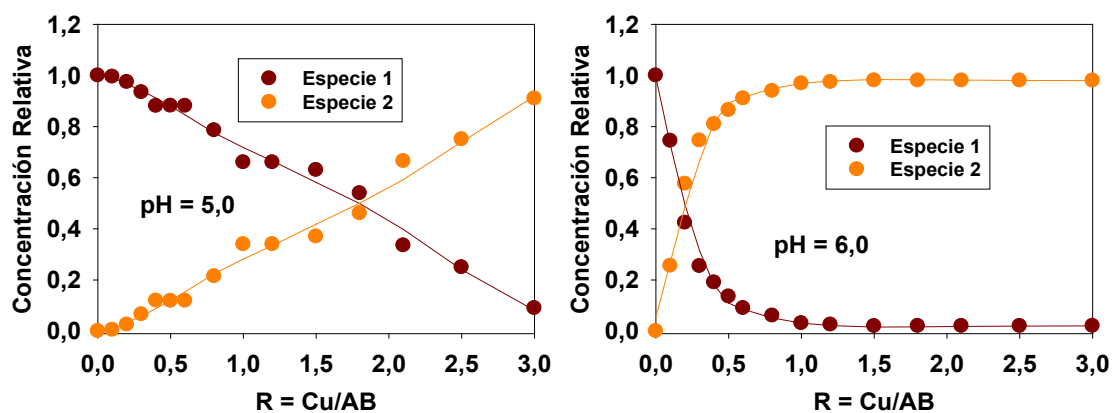


Figura 5-18. Espectros UV-vis obtenidos por MCR-ALS para 2 Especies, de la titulación de soluciones conteniendo Cu(II) y AB a valores de pH = 5, 6 y 7.



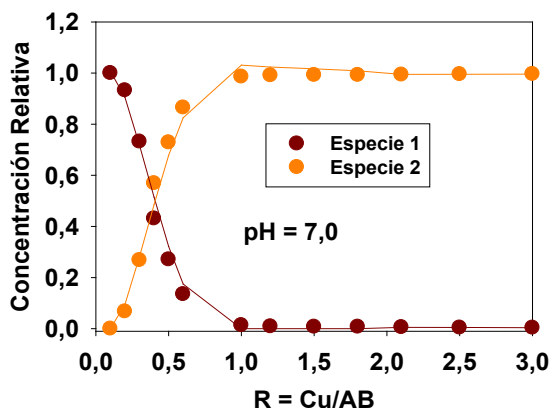


Figura 5-19. Funciones de distribución obtenidas por MCR-ALS para 2 Especies, de la titulación de soluciones conteniendo Cu(II) y AB a valores de pH = 5, 6 y 7.

Como puede observarse en las Figuras 5-18 y 5-19, una de las contribuciones corresponde al Negro de Amido, mientras que la otra fue asignada a la formación de un complejo entre el Cu(II) y el AB. La estequiometría del complejo se determinó a partir de la relación $R = [\text{Cu(II)}]/[\text{AB}]$ correspondiente al punto de cruce entre la extrapolación de la recta atribuida a la Especie 2 para bajas relaciones $[\text{Cu(II)}]/[\text{AB}]$ y la extrapolación de la recta a altas relaciones $[\text{Cu(II)}]/[\text{AB}]$. Este análisis se realizó en la Figura 5-19 para los pHs 6,0 y 7,0 debido a que se alcanzaron grados de formación del complejo suficientemente altos, mientras que a pH = 5,0, el grado de formación del complejo fue muy bajo en las condiciones empleadas. A partir de este análisis, se determinó que la estequiometría de este complejo es Cu(II):AB = 1:2 (CuAB_2). En la Tabla 5-1 se enumeran sus propiedades espectroscópicas más relevantes.

5.3.1.5. Titulación del Naranja G y del sistema Cu(II)/OG

Aplicando la misma metodología que en los casos anteriores, se realizó la titulación del Naranja G (OG) (Figura 5-20).

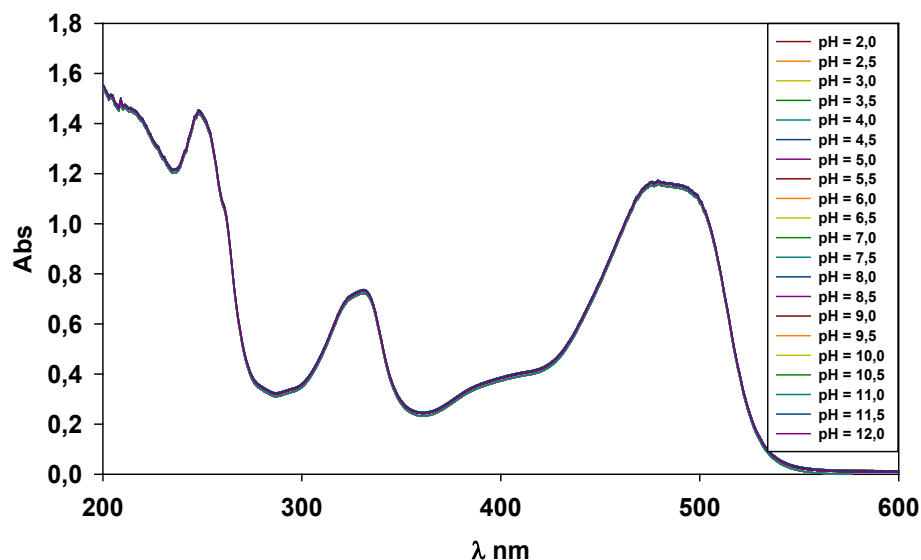


Figura 5-20. Espectros UV-vis de la titulación de una solución de OG = 0,05 mM.

Los resultados sugieren una única forma ácido-base en el rango analizado puesto que el espectro UV-vis del OG no cambia en el rango de pH comprendido entre 2,0 y 12,0 sugiriendo que posee una única forma ácido-base en el dominio experimental ensayado. Posteriormente se realizaron dos titulaciones en el rango de pHs comprendido entre 2,0 y 9,0 para el sistema Cu(II)/OG en dos proporciones distintas. Los valores de $R = [\text{Cu(II)}]/[\text{OG}]$ empleados fueron 0,33 y 3,0. Como puede observarse en la Figura 5-21, los espectros UV-vis de las diferentes soluciones no cambian con el pH. En consecuencia, el análisis por MCR-ALS de los espectros UV-vis no mostró una interacción entre el Cu(II) y OG en las condiciones experimentales estudiadas.

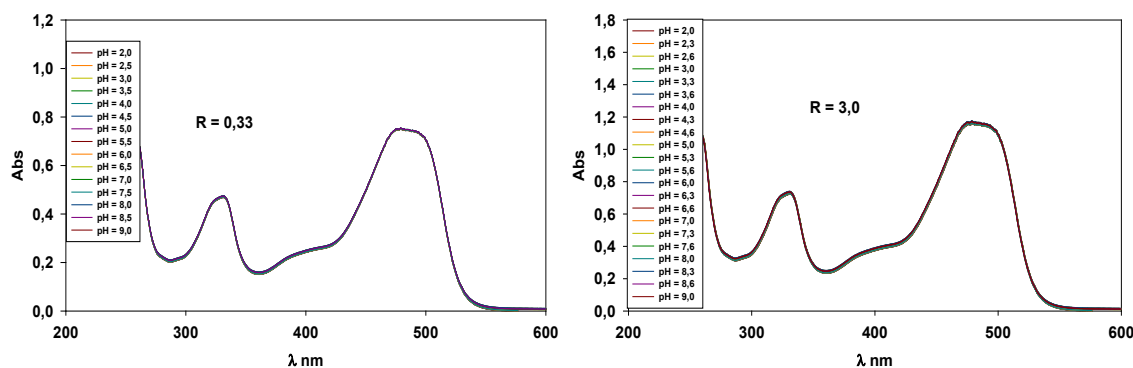


Figura 5-21. Espectros UV-vis de la titulación de una solución de Cu(II) y OG para las relaciones $R = [Cu(II)]/[OG] = (a) 0,33, (b) 3$.

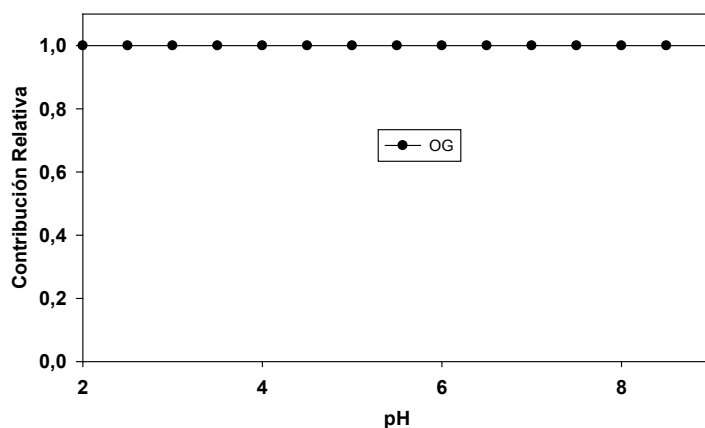


Figura 5-22. Función de distribución obtenidas por MCR-ALS de la titulación de un sistema conteniendo Cu(II) y OG entre pHs = 2,0 y 9,0.

5.3.1.6. Sistema Cu(II)/AR/H₂O₂

Con el objetivo de interpretar correctamente los cambios espectrales observados en los estudios cinéticos de degradación presentados en la parte final de este capítulo, se hicieron ensayos para estudiar el efecto del H₂O₂ sobre la complejación entre Cu(II) y AR en presencia de exceso de oxidante. Como se mencionó en la sección experimental, se trabajó en presencia de Metanol y a temperaturas moderadas (40° C) para evitar que los radicales HO• formados puedan degradar a la materia orgánica.

La metodología de trabajo fue similar a la empleada en los sistemas operados en ausencia de peróxido de hidrógeno. En la Figura 5-23, se muestran los resultados de los ensayos obtenidos con soluciones de pH 3, 4, 5 y 6 para el sistema Cu(II)/AR/H₂O₂.

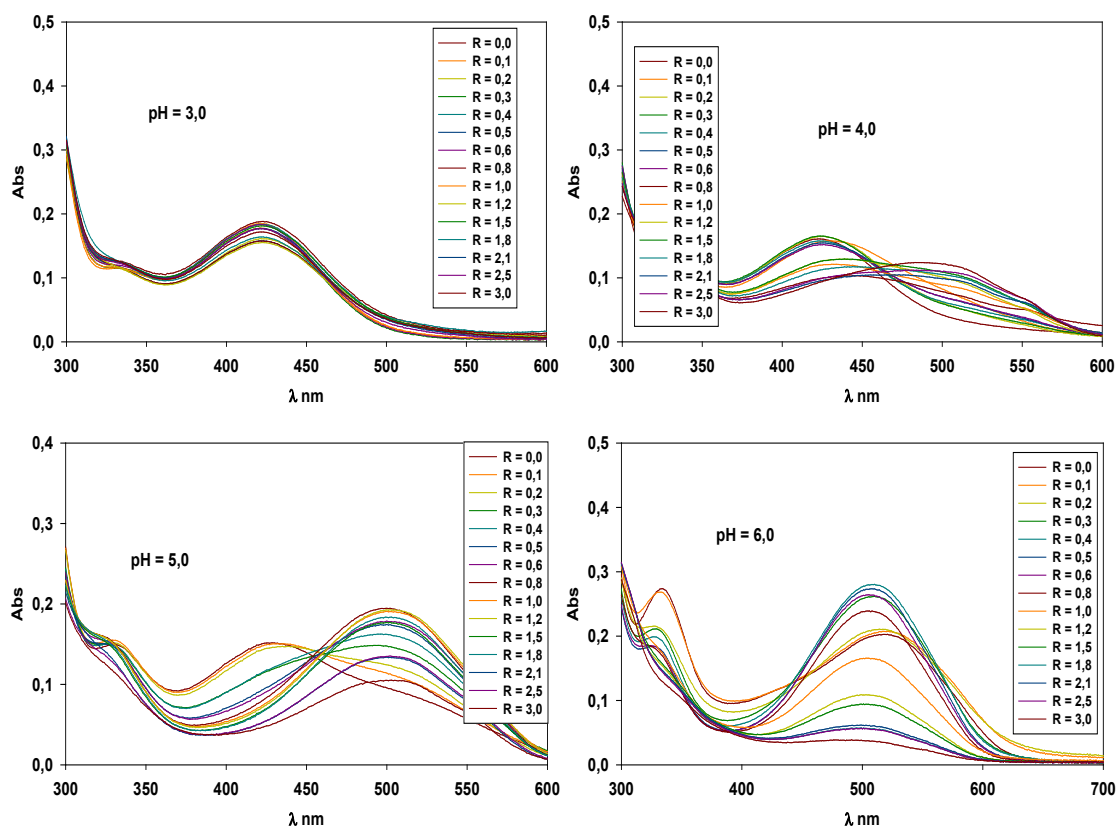


Figura 5-23. Espectros UV-vis para un sistema conteniendo Cu(II) y AR a pHs = 3,4, 5 y 6 para el “modo Cu(II) variable”.

Si se comparan los espectros UV-vis del sistema Cu(II)/AR (Figuras 5-8, 5-9 y 5-10) con los del sistema Cu(II)/AR/H₂O₂ (Figura 5-23), se puede observar que, a todos los pHs, los cambios espectrales son más importantes para el sistema Cu(II)/AR/H₂O₂ que para el sistema Cu(II)/AR. Por ejemplo, a pH = 3 para el sistema Cu(II)/AR todos los espectros UV-vis resultaron prácticamente iguales independientemente del valor de R, mientras que para el sistema Cu(II)/AR/H₂O₂ se observan cambios pequeños. A pH = 4 para el sistema Cu(II)/AR/H₂O₂ los cambios espectrales son muy importantes, mientras que para el sistema Cu(II)/AR la variación era incipiente. Estas observaciones indican que el agregado de H₂O₂ al sistema facilita la formación de complejos entre Cu(II) y AR y sugiere que el ingreso de H₂O₂ en la esfera de coordinación del cobre favorece la formación del enlace coordinado con la AR.

Las matrices de datos obtenidas para los pHs = 4, 5 y 6 (es decir donde se vieron los cambios más importantes), fueron analizadas mediante MCR-ALS. Los resultados de la resolución se muestran en las Figuras 5-24 y 5-25.

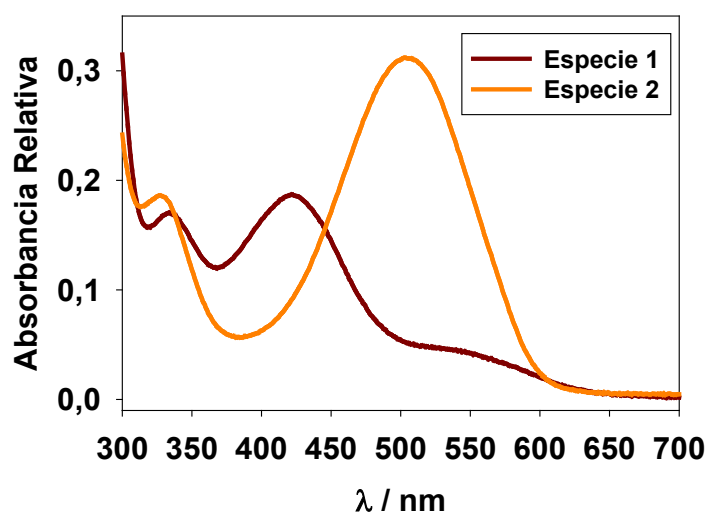
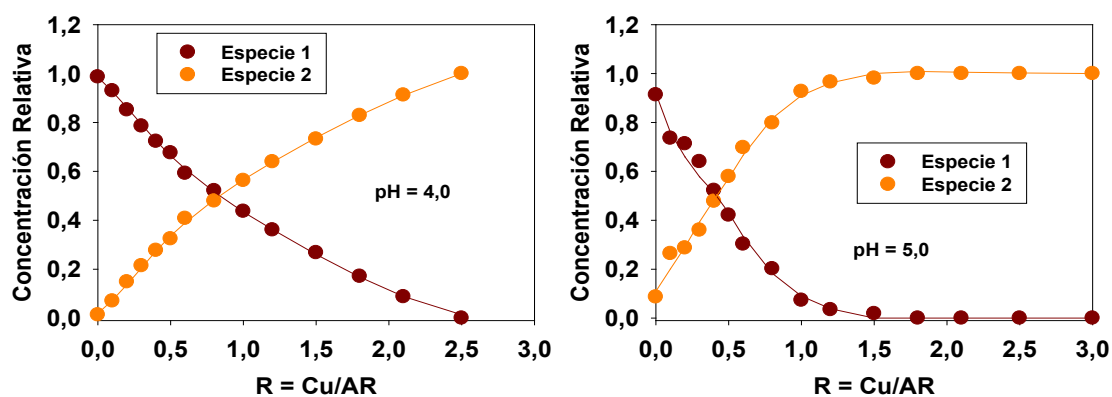


Figura 5-24. Espectros UV-vis obtenidos por MCR-ALS de la titulación de soluciones conteniendo Cu(II), AR y H₂O₂ a valores de pH = 4, 5 y 6.



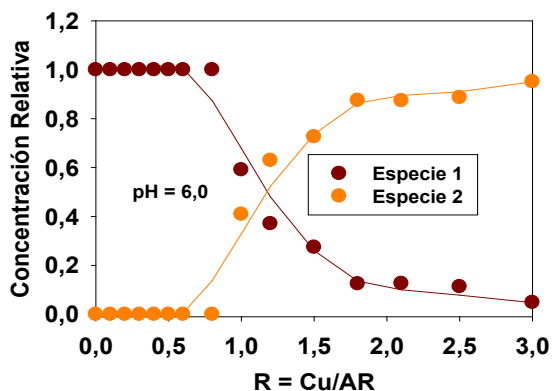


Figura 5-25. Funciones de distribución obtenidas por MCR-ALS de la titulación de soluciones conteniendo Cu(II), AR y H₂O₂ a valores de pH = 4, 5 y 6.

La matriz expandida conteniendo los espectros de la Figura 5-23 pudo resolverse de forma satisfactoria empleando solo 2 contribuciones, que fueron identificadas como la forma monodeprotonada de la Alizarina (ARH⁻) y un complejo formado entre Cu(II), H₂O₂ y AR, de fórmula Cu(AR)(H₂O₂), cuyo espectro no difiere sustancialmente del espectro del complejo CuAR (sin H₂O₂) encontrado previamente.

5.3.1.7. Sistema Cu(II)/AB/H₂O₂

Posteriormente se trabajó en el sistema Cu(II)/AB/H₂O₂, siguiendo la metodología aplicada en la sección anterior. En la Figura 5-26, se muestran los espectros UV-vis registrados para los pHs = 3, 4, 5, 6 y 7 en el “modo Cu(II) variable”.

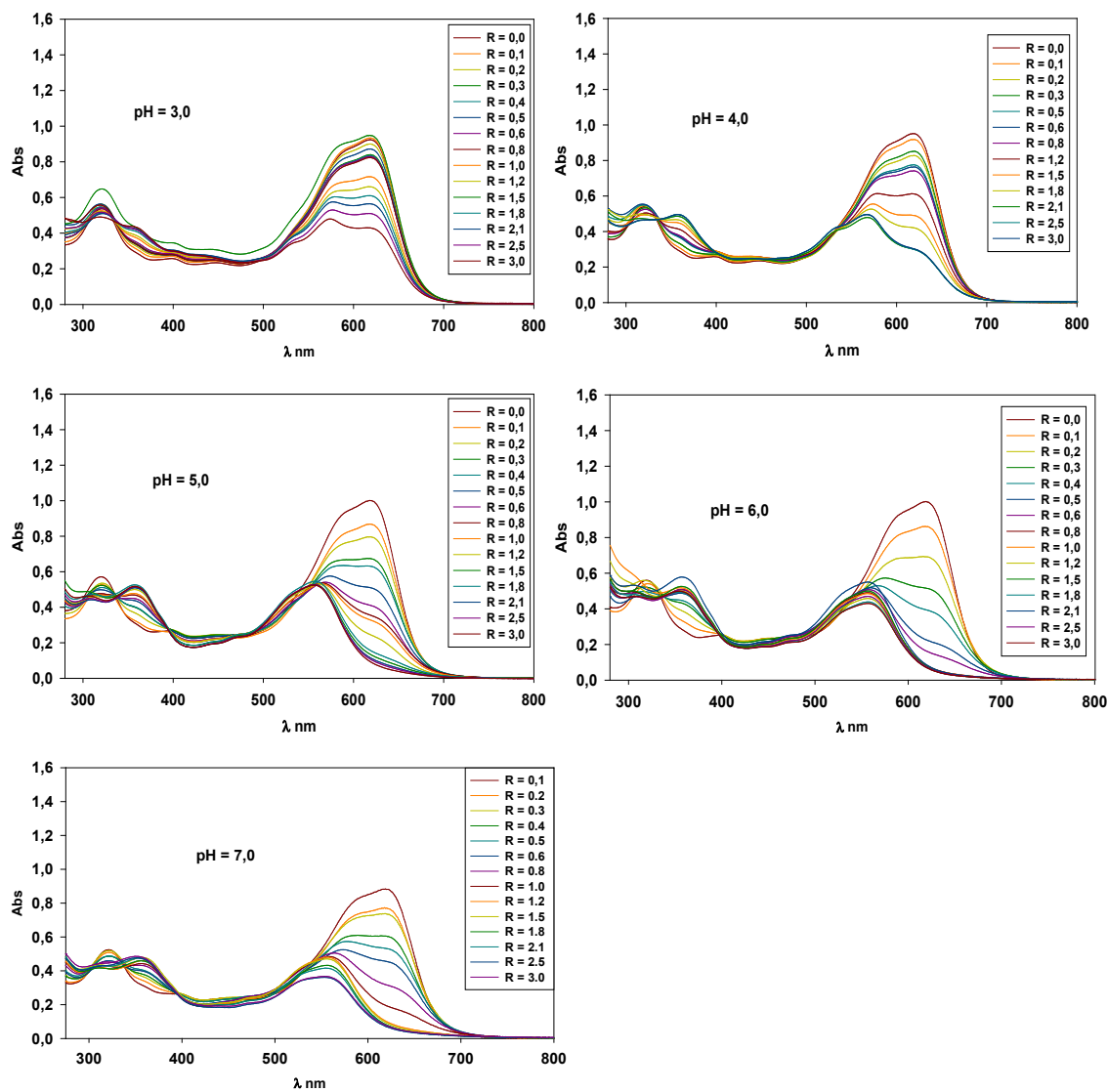


Figura 5-26. Espectros UV-vis para un sistema conteniendo Cu(II) y AR a pHs = 3,4, 5, 6 y para el “modo Cu(II) variable”.

De manera similar a lo observado en los sistemas con Alizarina, en los sistemas conteniendo Cu(II)/AB/H₂O₂ los complejos comienzan a formarse para valores de pH más bajos que para el sistema Cu(II)/AB. En los sistemas con Negro de Amido los cambios espectrales son incluso más importantes que para los sistemas con Alizarina. Los perfiles de concentración obtenidos mediante la resolución con el algoritmo MCR-ALS, de la

matriz expandida conteniendo la totalidad de los espectros presentados en la Figura 5-26, se muestran en la Figura 5-27.

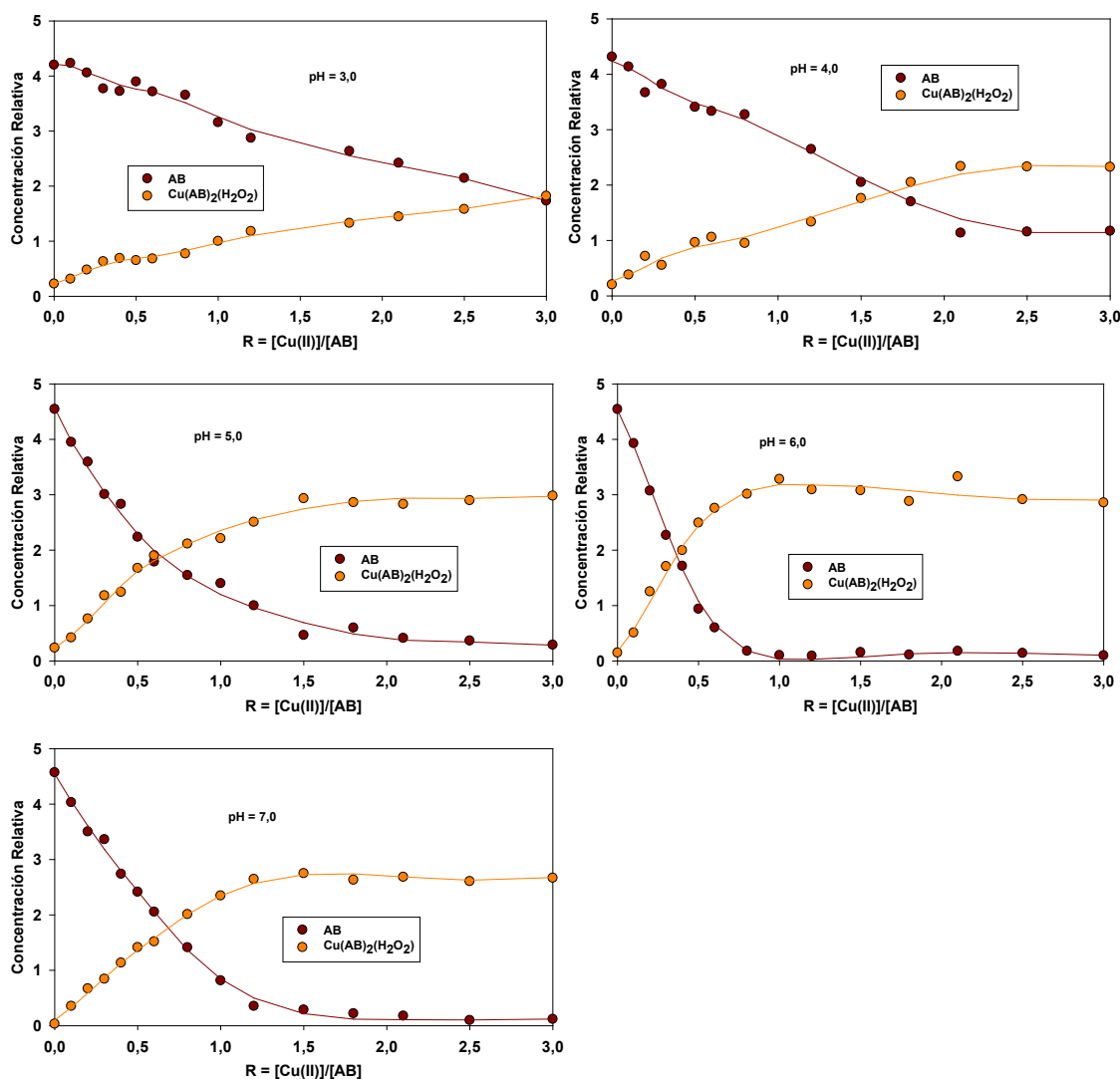


Figura 5-27. Funciones de distribución obtenidas por MCR-ALS de la titulación de soluciones conteniendo Cu(II), AB y H_2O_2 a valores de pH = 3, 4, 5, 6 y 7.

Los ajustes por MCR-ALS indicaron que, en las condiciones de estos ensayos, para todos los pHs existen únicamente 2 contribuciones en solución cuyos respectivos perfiles espectrales se muestran en la Figura 5-28.

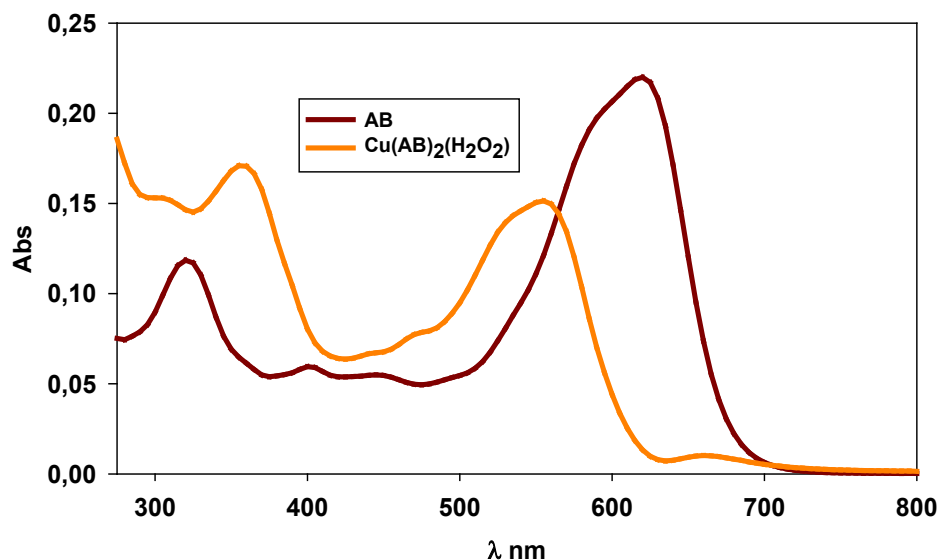


Figura 5-28. Funciones de distribución obtenidas por MCR-ALS de la titulación de soluciones conteniendo Cu(II), AB y H_2O_2 a valores de pH = 3, 4, 5, 6 y 7.

Una de las contribuciones fue identificada como una de las formas ácido-base del Negro de Amido. Sin embargo, la otra contribución obtenida de la deconvolución no fue observada en ninguno de los ensayos realizados para el sistema Cu(II)/AB en ausencia de H_2O_2 y únicamente aparece para el sistema Cu(II)/AB/ H_2O_2 . La comparación del espectro UV-vis de dicha contribución con el espectro UV-vis obtenido para el complejo CuAB₂ revela diferencias significativas (Figura 5-29).

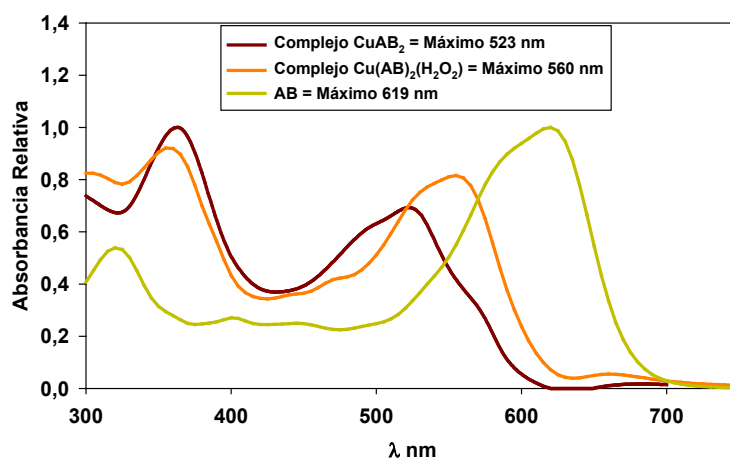


Figura 5-29. Espectros de absorción UV-vis de los complejos Cu(II):AB y Cu(II):AB: H_2O_2 identificados por MCR-ALS.

Las diferencias espectrales observadas apuntan a que se forma un nuevo complejo en el que, además del Negro de Amido, el H_2O_2 se encuentra en una de las posiciones de coordinación del Cu(II) . El análisis de los perfiles de concentración obtenidos mediante la descomposición con la metodología MCR-ALS sugiere que la estequiometría para este complejo es $\text{Cu(II):AB:H}_2\text{O}_2 = 1:2:1$, y su fórmula $\text{Cu(AB)}_2(\text{H}_2\text{O}_2)$.

Cabe destacar que, al comparar los perfiles espectrales de los diferentes complejos de Cu(II) y AB con el espectro del Negro de Amido presentados en la Figura 5-29, se puede observar que las formas de las bandas cerca de los máximos de absorción para las transiciones de menor energía son similares para las 3 especies. En los tres casos el máximo de absorción, correspondiente a la longitud de onda más larga en la región visible del espectro, posee un hombro con una intensidad levemente menor, pero corrido aproximadamente 30 nm hacia longitudes de onda más cortas. Para el AB, esta banda de absorción se asigna a transiciones asociadas con el sistema π conjugado que posee el Negro de Amido e involucra sus cuatro anillos aromáticos, sus dos grupos azo y el grupo $-\text{NO}_2$. El hecho de que para el complejo CuAB_2 dicha banda de absorción se observe a menores longitudes de onda indica que, cuando el AB se compleja con el Cu(II) , se pierde parte de la extensión del sistema π conjugado responsable de las transiciones intra-ligando de menor energía. En otras palabras, los resultados sugieren que la complejación con el Cu(II) perturba la distribución electrónica del sistema π conjugado del AB. En este punto resulta importante señalar que estudios de espectroscopía IR reportados en la literatura^[15-17] muestran que la frecuencia de vibración del grupo azo cambia cuando moléculas que poseen este grupo se ponen en contacto con soluciones de Cu(II) , por lo que este último es capaz de interactuar con los grupos azo de diferentes moléculas. Esta evidencia indica que el Cu(II) se une al grupo azo del Negro de Amido. Asimismo, los ensayos de complejación presentados en la sección 5.3.1.3 mostraron una disminución del pH cuando se forma el complejo CuAB_2 , indicando que se liberan protones al medio provenientes del Negro de Amido. Este hecho sugiere que el Cu(II) se une al oxígeno del grupo $-\text{OH}$ que se encuentra espacialmente cerca del grupo azo, liberando un protón al

medio. En base a estos datos, se propone como hipótesis el siguiente esquema para la formación del complejo CuAB₂ (Figura 5-30).

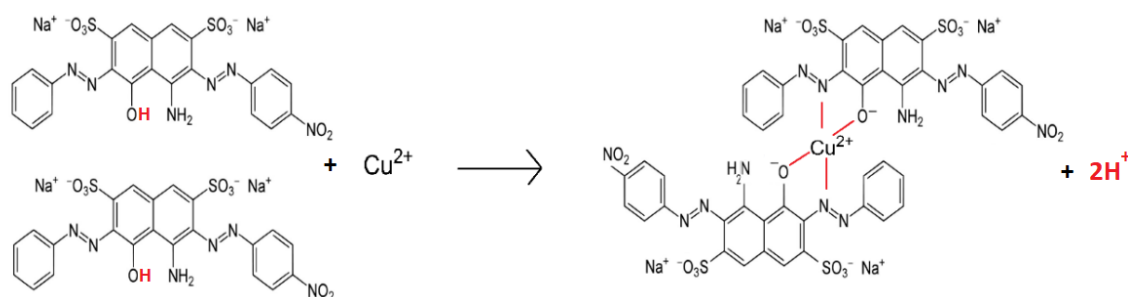


Figura 5-30. Esquema propuesto para la formación del complejo CuAB₂.

El Negro de Amido es una especie voluminosa por lo que es probable que al ingresar en la esfera de coordinación del Cu²⁺ experimente algún tipo de torsión. En principio, esta torsión podría involucrar una desviación del anillo bencénico no sustituido que se encuentra unido al grupo azo respecto del plano del sistema π resultando en una pérdida, al menos parcial, de la extensión de la conjugación del Negro de Amido. Esta torsión del ligando, junto con la perturbación en la densidad electrónica experimentada por el grupo azo al unirse al catión Cu(II) podría explicar el corrimiento de aproximadamente 100 nm en la banda asociada al sistema π conjugado con respecto a dicha banda en el Negro de Amido libre.

A su vez, para el complejo Cu(AB)₂(H₂O₂), también se observa un corrimiento hacia menores longitudes de onda de la banda correspondiente al sistema π conjugado respecto del AB libre, pero este comportamiento es menos pronunciado que el observado para el complejo CuAB₂. Una posible explicación para este efecto es que el Cu(II) tiene la capacidad de distorsionar su esfera de coordinación para formar complejos con números de coordinación de 4, 5 o 6 con geometrías que en ciertos casos no resultan convencionales (Efecto Jahn-Teller). Esta distorsión podría relajar las longitudes de enlace del Negro de Amido con el Cu(II), haciendo que los ligandos se puedan acomodar de manera tal que disminuyan la torsión mencionada previamente del anillo bencénico no

sustituido respecto del plano del sistema π , involucrando una menor pérdida en la extensión de la conjugación del ligando con respecto al complejo CuAB_2 .

Cabe destacar que, para los complejos CuAR y $\text{Cu(AR)(H}_2\text{O}_2)$ la ausencia de grupo azo en el ligando actuando como “puente” en el sistema π conjugado, sumada al hecho de que solo haya un ligando menos voluminoso que el AB en la esfera de coordinación del Cu(II) hace que el sistema conjugado de la AR no se vea comprometido por la formación de los complejos. En este contexto, los cambios espectrales que acompañan a la formación de los complejos entre Cu y AR observados para valores de pH por debajo del pK_a del ligando están mayormente asociados a la deprotonación del mismo. Asimismo, dado que el peróxido de hidrógeno no absorbe en el rango de longitudes de onda analizado y que la complejación no compromete el comportamiento de las transiciones intra-ligando, ambos complejos formados entre Cu(II) y AR tienen espectros de absorción prácticamente iguales. Sin embargo, las diferencias, tanto en las constantes condicionales de equilibrio como en los perfiles cinéticos asociados a la formación de los complejos, registradas para los sistemas en presencia y en ausencia de peróxido de hidrógeno sugieren que, de manera análoga a que sucede con el Negro de Amido, el H_2O_2 ingresa en la esfera de coordinación del metal y por lo tanto participa en la complejación entre Cu(II) y AR.

5.3.1.8. Propiedades espectroscópicas de las diferentes Especies estudiadas

En la Tabla 5-1 se presenta un resumen de las principales propiedades espectroscópicas obtenidas para las especies formadas en los diferentes sistemas estudiados.

Tabla 5-1. Propiedades espectroscópicas de los diferentes sistemas estudiados.

Sistema	Estequiometría	Máximo de Absorción en el visible / nm	Coefficiente de Extinción molar en el máximo / $\text{cm}^{-1} \text{M}^{-1}$	Constante condicional de formación	pK_a
ARH^2	-	422	4396		5,8
ARH^-	-	505	5191		11,2
AR^{2-}	-	557	9194		-
ABH	-	617	25794		10,7
AB-	-	620	21982		-
OG	-	477	8394		-
CuAR	1:1	502	7384	$1,02 \times 10^3$ (pH = 4,1)	
CuAB ₂	1:2	520	10936	$3,4 \times 10^8$ (pH = 5,0)	
Cu(AR)(H ₂ O ₂)	1:1:1	502	7384	$1,08 \times 10^4$ (pH = 4,1)	
Cu(AB) ₂ (H ₂ O ₂)	1:2:1	560	14035	$3,9 \times 10^9$ (pH = 5,0)	

5.3.1.9. Cinética de formación de los Complejos de Cu(II)/AB y Cu(II)/AB/H₂O₂

Como se explicó en la sección experimental, para los ensayos de complejación se emplearon tiempos de espera de 60 minutos antes de realizar las medidas para que se pudieran establecer los diferentes equilibrios de complejación. Como se pudo observar en las secciones precedentes la formación de los complejos se ve favorecida a mayores pHs. Teniendo esto en cuenta, se hicieron estudios para monitorear la velocidad de formación de los complejos de Cu(II) y AB en presencia y en ausencia de H₂O₂ para dos valores de pH (5,0 y 6,5). Los espectros de la Figura 5-31 muestran que, para ambas condiciones de pH, el equilibrio se alcanza más rápido en presencia de H₂O₂, siendo la velocidad de formación de los mismos mayor a pH = 6,5 que a pH = 5,0. Los perfiles cinéticos correspondientes a

cada ensayo fueron calculados con la metodología empleada para estimar las cinéticas de decoloración que será descripta en la Sección 5.3.2. Los resultados se muestran en la Figura 5-32.

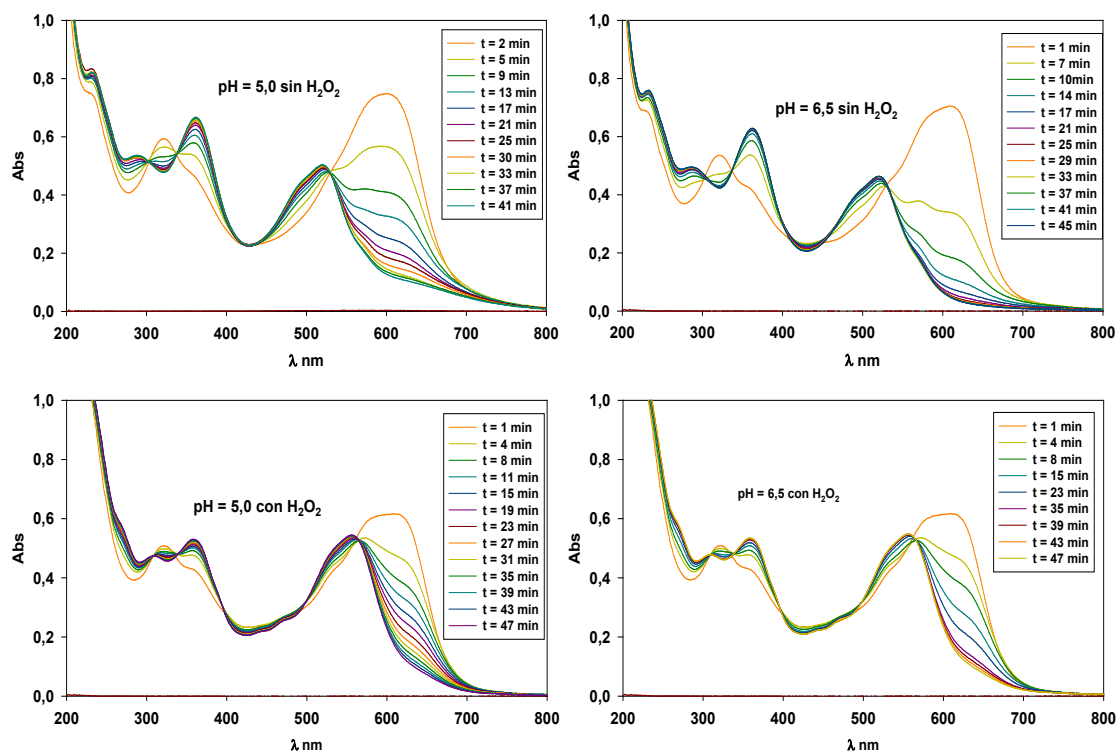


Figura 5-31. Espectros UV-vis a diferentes tiempos para la formación de distintos complejos de Cu(II) y AB a pHs = 5,0 y 6,5.

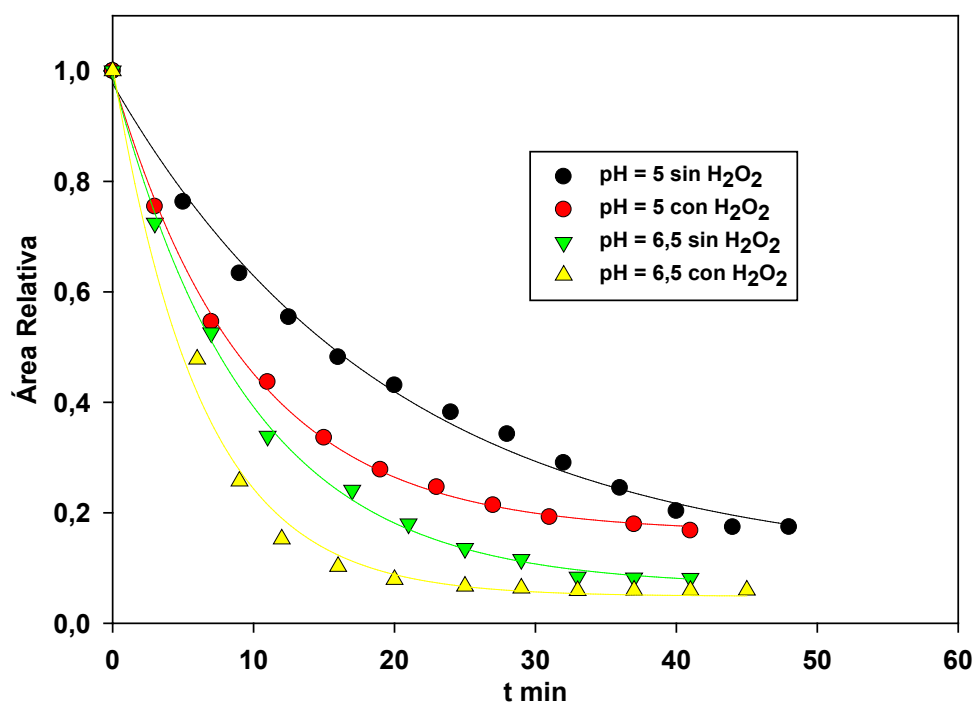


Figura 5-32. Evolución del Área en el visible (400-720 nm) en función del tiempo para diferentes sistemas conteniendo Cu(II), AB y H₂O₂ a pHs = 5,0 y 6,5.

Para completar los estudios anteriores, se realizó un ensayo adicional en el que a una solución a pH = 6,5 con el complejo CuAB₂ ya formado, se le agregó H₂O₂ y se monitoreó la evolución temporal de los espectros UV-vis (Figura 5-33).

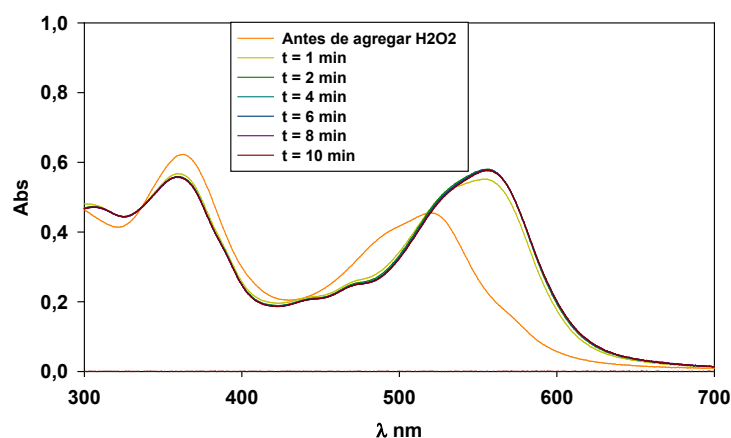


Figura 5-33. Espectros UV-vis a diferentes tiempos para un sistema con el complejo Cu(II):AB formado (el agregado de H₂O₂ es el tiempo t = 0 min del sistema) a pH = 6,5.

Los resultados muestran que el complejo CuAB_2 rápidamente se transforma en el complejo $\text{Cu}(\text{AB})_2(\text{H}_2\text{O}_2)$, siendo la conversión prácticamente completa en menos de un minuto. Este resultado indica que el paso limitante en la formación de este complejo es la unión entre el $\text{Cu}(\text{II})$ y AB, mientras que el H_2O_2 puede ingresar en la esfera de coordinación del $\text{Cu}(\text{II})$ con gran facilidad.

Una vez formados ambos complejos de $\text{Cu}(\text{II})$, se hizo un ensayo para verificar su reversibilidad. Dos soluciones distintas conteniendo $\text{Cu}(\text{II})/\text{AB}$ y $\text{Cu}(\text{II})/\text{AB}/\text{H}_2\text{O}_2$ inicialmente formados a $\text{pH} = 6,5$, fueron acidificadas con HClO_4 hasta $\text{pH} = 1,0$ y posteriormente se analizó la evolución temporal de los espectros UV-vis bajo esas condiciones durante varios días (Figura 5-34).

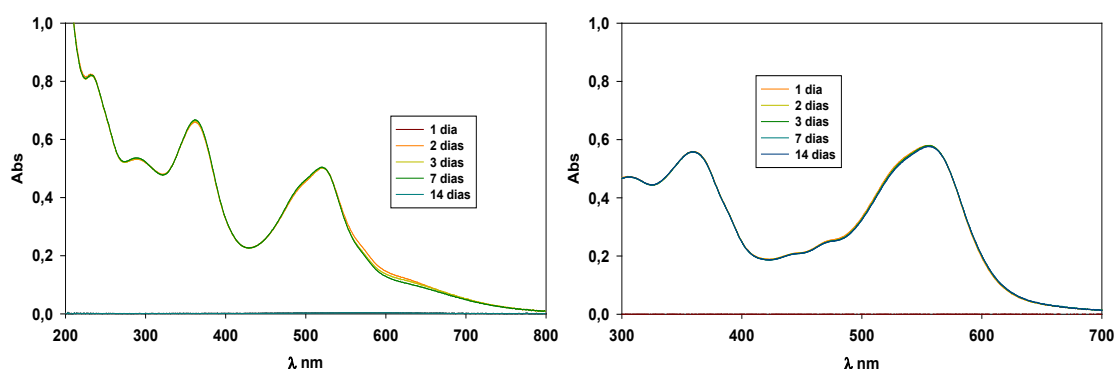


Figura 5-34. Espectros de absorción UV-vis en función del tiempo para los complejos $\text{Cu}(\text{II})/\text{AB}$ y $\text{Cu}(\text{II})/\text{AB}/\text{H}_2\text{O}_2$.

Los resultados muestran que, una vez formados, los complejos entre $\text{Cu}(\text{II})$ y AB son inertes frente a un cambio de pH ya que los espectros UV-vis de sus soluciones no cambian al acidificar fuertemente el medio, incluso hasta $\text{pH} = 1,0$. Por otro lado, los espectros de la Figura 5-34b sugieren que, a pesar de la presencia de H_2O_2 en la esfera de coordinación del $\text{Cu}(\text{II})$, en esas condiciones de pH la capacidad del $\text{Cu}(\text{II})$ de actuar como catalizador para la descomposición del peróxido de hidrógeno y la generación de especies reactivas disminuye drásticamente.

5.3.1.10. Agente oxidante de la materia orgánica

Cabe mencionar que, si bien en el presente capítulo se muestran en primer lugar los resultados de los ensayos de complejación como base para una correcta interpretación de los resultados obtenidos en los estudios cinéticos, muchos de los estudios cinéticos fueron realizados con anterioridad a los estudios de complejación. Dado que el Metanol es un agente efectivo como secuestrador de radicales HO^\bullet , las muestras tomadas para diferentes grados de avance en los ensayos cinéticos fueron mezcladas con exceso de Metanol con el fin de desactivar la reacción y preservar la composición de las mismas para su posterior análisis. Sin embargo, posteriormente, mientras se desarrollaban algunos de los ensayos de complejación se pudo apreciar un hecho bastante interesante. Por encima de $\text{pH} = 5,5$, se observó que la efectividad del Metanol para detener la reacción disminuía sustancialmente. Más aun, ensayos posteriores mostraron que para valores de pH por encima de 6,2 la velocidad de degradación del colorante es prácticamente la misma tanto en presencia como en ausencia de Metanol.

Cabe destacar que, para los ensayos de complejación realizados a valores de pH por encima de 5,5 en presencia de peróxido de hidrógeno si bien pudo haber ocurrido la degradación de los colorantes en alguna extensión, dado que se trabajó con temperaturas moderadas (40°C) y que las medidas espectrofotométricas fueron realizadas casi inmediatamente después de la toma de la muestras, puede asumirse una buena conservación de las muestras para todos los ensayos de complejación. Por otra parte, como se discutirá posteriormente en la Sección 5.3.3, la ineficacia del metanol para detener la oxidación de la materia orgánica para valores de pH por encima de 5,5 se observó en varios de los perfiles correspondientes a los ensayos cinéticos, principalmente en los ensayos de degradación del Naranja G. No obstante, gracias al empleo la herramienta MCR-ALS se pudieron extraer conclusiones importantes acerca de las tendencias generales para todos los ensayos cinéticos.

Las observaciones experimentales previamente mencionadas ponen de manifiesto que el radical HO^\bullet podría no ser la especie que interviene en la degradación de los colorantes

para valores de pH por encima de 5,5. Este hecho es similar al observado en el Capítulo 4 para los sistemas operados con Fe(III) como catalizador para valores de pHs cercanos a la neutralidad y ha sido explicado sobre la base de la participación de especies oxidantes, diferentes del radical HO^\bullet , tales como el catión ferrilo (FeO^{2+}). De modo similar, para los sistemas basados en el empleo de Cu(II) como catalizador se ha postulado que para valores de pH cercanos a la neutralidad se produce un cambio de mecanismo en el que la especie Cuprilo (Cu^{+3}) sería la responsable de la oxidación de la materia orgánica^[18, 19].

Las observaciones realizadas en los sistemas con metanol como scavenger mostraron la necesidad de desarrollar otra estrategia para detener las cinéticas luego de la extracción de las diferentes muestras. En este contexto, la metodología que evaluamos como óptima para la preservación de la composición de las muestras para análisis consiste en disminuir el pH de la muestra con HClO_4 hasta $\text{pH} = 3,0$ y a la vez disminuir la temperatura de la mezcla de reacción hasta temperatura ambiente colocando la muestra en un baño de hielo a 0°C por unos pocos minutos. En estas condiciones, el hecho de que los diferentes complejos formados sean inertes luego de su formación, garantiza que la disminución del pH no altere la especiación de los ligandos. Por otro lado, para las muestras destinadas a determinaciones espectrofotométricas, el agregado de metanol puede extender aún más el tiempo de preservación de las muestras. Esta metodología de trabajo fue empleada satisfactoriamente para las cinéticas presentadas en la Sección 5.3.2. Finalmente cabe destacar que el agregado de metanol no es posible en los casos en los que se requiera la determinación del carbono orgánico total de las muestras.

5.3.2. Ensayos cinéticos de degradación de AB en diferentes condiciones iniciales

En diferentes ensayos cinéticos se analizaron los perfiles de oxidación de las soluciones de Negro de Amido para una amplia variedad de condiciones experimentales. En particular, se evaluaron los efectos de la concentración inicial del catalizador, la temperatura y el pH sobre las velocidades globales de reacción. Para la caracterización cinética de estos

sistemas se emplearon como metodologías la espectroscopía UV-visible, la determinación de los perfiles de TOC y el monitoreo del pH.

En este punto, cabe señalar que estudios previos realizados por HPLC^[20] muestran más de un pico a tiempos de retención similares correspondientes al Negro de Amido, debido a que la droga de partida no posee 100 % de pureza. Además, debe tenerse en cuenta que como complicación adicional para la interpretación de los resultados de HPLC, el AB puede encontrarse tanto en forma libre como complejada ya que los diferentes complejos que forma con el Cu(II) son inertes y no se descomponen al inyectar las muestras en el HPLC. Estas dificultades hacen que no resulte sencillo el empleo de los resultados de cromatografía en fase reversa para cuantificar al sustrato modelo y monitorear su evolución temporal durante los tratamientos estudiados.

En este contexto, se encaró el estudio de las cinéticas de decoloración en los sistemas estudiados a partir del análisis detallado de los espectros UV-vis registrados para las soluciones a diferentes tiempos de tratamiento. Como se mostró a lo largo de este capítulo el Negro de Amido forma complejos, cuya proporción depende de las concentraciones iniciales de colorante, catalizador, oxidante y del pH del medio, modificando así significativamente su comportamiento espectral. Los espectros obtenidos para distintas condiciones de trabajo muestran que no resulta posible la selección de un único máximo de absorción para el seguimiento de las trazas cinéticas y por este motivo resulta bastante difícil la comparación de las escalas de tiempo asociadas a distintos ensayos. Asimismo, dada la complejidad de las mezclas de reacción estudiadas, el análisis de la evolución de los espectros UV-vis con el avance del tratamiento tampoco resulta sencillo.

Por lo tanto, con el fin de comparar las cinéticas de decoloración en diferentes condiciones experimentales se analizó la variación del área bajo la curva de absorción (Ecuación 5.6), asociada al Negro de Amido y sus productos de degradación en función del tiempo.

$$Area(t) = \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} Abs(t, \lambda) d\lambda \cong \sum_{i=1}^n Abs(t, i) \cdot \Delta\lambda(i) \quad \text{Ecuación 5.6}$$

La integración se realizó en el rango de longitudes de onda comprendido entre los 400 y los 720 nm (Figura 5-35). Como muestra la Ecuación 5.6, la estimación numérica de las integrales se realizó mediante la sumatoria de las absorbancias promedio en intervalos de 1 nm de ancho.

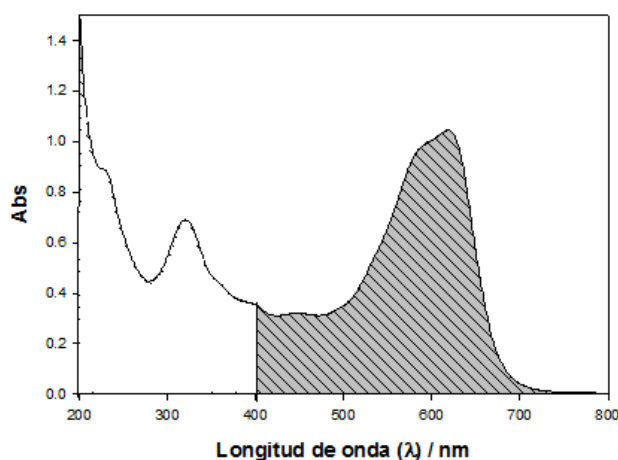


Figura 5-35. Ejemplo Área bajo la curva del espectro integrado desde 400 a 720 nm.

Posteriormente, los perfiles cinéticos se obtuvieron graficando las áreas normalizadas (Ecuación 5.7) en función del tiempo de tratamiento:

$$Area\ Normalizada = \frac{Area(t)}{Area(Max)} \quad \text{Ecuación 5.7}$$

En el dominio experimental estudiado y para porcentajes de decoloración menores al 70-80%, los perfiles de Área Normalizada en función del tiempo para el sistema Cu(II)/AB/H₂O₂ pudieron ajustarse razonablemente bien a ecuaciones de tipo exponencial con 3 parámetros (Ecuación 5.8):

$$y = y_0 + a \cdot e^{-bt}$$

Ecuación 5.8

Los parámetros de ajuste de la Ecuación 5.8 se obtuvieron por regresión no lineal empleando un software comercial (SigmaPlot Versión 10.0, Jandel Inc). Este comportamiento sugiere que en las etapas iniciales del proceso la velocidad de consumo de AB puede estimarse empleando una ley cinética de pseudo-primer orden:

$$v = -\frac{d[AB]}{dt} = k'[AB]$$

Ecuación 5.9

donde v representa la velocidad de consumo del colorante y k' representa la constante aparente de pseudo-primer orden. Por lo tanto, para estimar las velocidades iniciales de degradación del colorante a partir del estudio de las áreas normalizadas en función del tiempo se aplicó el siguiente razonamiento.

De acuerdo con la Ecuación 5.8 la dependencia temporal del área debajo del espectro para la región de integración estará dada por

$$Area(t) = Area(0) \cdot (y_0 + a \cdot e^{-bt})$$

Ecuación 5.10

Por otro lado, asumiendo que durante los primeros estadios de la reacción el área es aproximadamente proporcional a la concentración del colorante se tiene:

$$Area(t) \cong \alpha \cdot C(t)$$

Ecuación 5.11

donde $\alpha = Area(0)/C(0)$, es el factor de proporcionalidad entre la concentración inicial de colorante y el valor de la integral debajo del espectro de absorción de la solución inicial en la región visible del espectro. Cabe señalar que la Ecuación 5.11 es estrictamente válida

sólo para la solución inicial ya que ni el H_2O_2 ni el Cu(II) sin complejar absorben radiación en el intervalo espectral de integración. Considerando que el valor del parámetro α se mantiene prácticamente constante durante los primeros estadios de la reacción, al diferenciar la ecuación 5.11 respecto del tiempo se obtiene:

$$\frac{d \text{Area}(t)}{dt} \cong \alpha \cdot \frac{d C(t)}{dt} \cong \frac{\text{Area}(0)}{C(0)} \cdot \frac{d C(t)}{dt} \quad \text{Ecuación 5.12}$$

De acuerdo con la Ecuación 5.10 y con la definición de velocidad de consumo de colorante de la Ecuación 5.12 resulta:

$$\frac{d \text{Area}(t)}{dt} = \text{Area}(0) \cdot a \cdot e^{-bt} \cdot (-b) = \alpha \frac{d C(t)}{dt} = \frac{\text{Area}(0)}{C(0)} \cdot (-v) \quad \text{Ecuación 5.13}$$

A partir de las ecuaciones anteriores resulta la siguiente expresión aproximada para la velocidad de consumo del sustrato

$$v = C(0) \cdot a \cdot b \cdot e^{-bt} \quad \text{Ecuación 5.14}$$

Finalmente, tomando el límite para $t \rightarrow 0$ en la Ecuación 5.14 se obtiene la Ecuación 5.15, que permite estimar las velocidades iniciales de degradación del AB a partir del análisis de los perfiles de decoloración.

$$v_o \cong [AB]_o \cdot a \cdot b \quad \text{Ecuación 5.15}$$

Cabe mencionar que este método en general sólo permite la estimación de una cota inferior para la velocidad de consumo del colorante, puesto que se ha ignorado

completamente la contribución de los intermediarios y productos de reacción a la absorbancia de las soluciones en la región de integración.

5.3.2.1. Efecto de la concentración inicial de catalizador

Para el estudio del efecto de la concentración inicial del catalizador sobre la velocidad de decoloración, se realizaron 2 series de ensayos. En una serie se trabajó con una concentración inicial fija de AB = 0,162 mM, variando la concentración inicial de Cu(II) desde 0,01 mM hasta 0,10 mM y en la otra se empleó la concentración inicial de AB = 0,81 mM, variando la concentración inicial de Cu(II) en un rango más amplio, desde 0,01 mM a 1 mM. La concentración inicial de H₂O₂ (10 mM) fue la misma para todos los ensayos. Se midieron los espectros de absorción a distintos tiempos preestablecidos. Los ensayos se realizaron a un pH inicial de 5,5 y una temperatura de 65 °C. La Figura 5-36 muestra los perfiles cinéticos obtenidos (expresado como áreas normalizadas en el espectro visible) en función del tiempo para las 2 concentraciones fijas de AB empleadas.

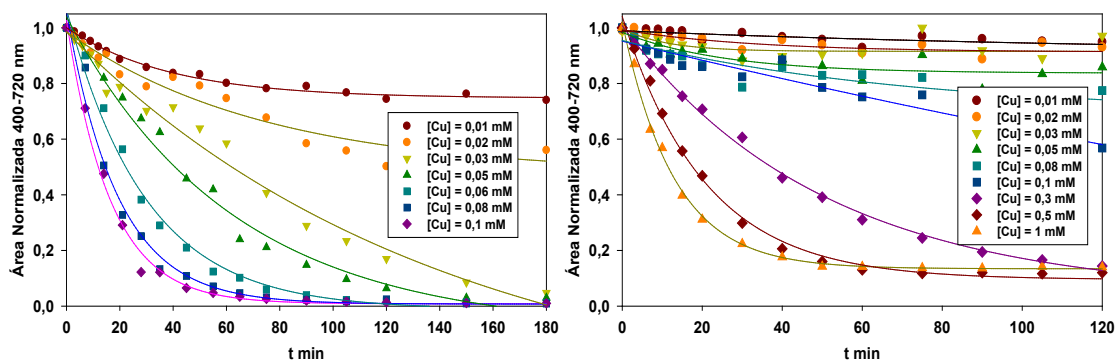


Figura 5-36. Perfiles cinéticos obtenidos para las Áreas normalizadas empleando distintas concentraciones de colorante y catalizador (a) $[AB_0] = 0,162 \text{ mM}$ y (b) $[AB_0] = 0,81 \text{ mM}$.

Los perfiles de decoloración en todos los casos se ajustaron mediante una ecuación exponencial de tres parámetros siguiendo el procedimiento descrito previamente. Las

constantes observadas para la velocidad de decoloración de AB se muestran en la Tabla 5-2.

Tabla 5-2. Constantes observadas para la velocidad de decoloración de AB obtenidas en diferentes condiciones a pH = 5,5 y T = 65 C.

[Cu(II)] / mM	[AB] / mM	k / min ⁻¹
0,01	0,162	5,76 x 10 ⁻³
0,02	0,162	8,42 x 10 ⁻³
0,03	0,162	0,0104
0,05	0,162	0,0186
0,06	0,162	0,0224
0,08	0,162	0,0289
0,1	0,162	0,0337
0,01	0,81	6,41 x 10 ⁻⁴
0,02	0,81	1,79 x 10 ⁻³
0,03	0,81	2,91 x 10 ⁻³
0,05	0,81	3,94 x 10 ⁻³
0,08	0,81	6,14 x 10 ⁻³
0,1	0,81	6,93 x 10 ⁻³
0,3	0,81	0,0147
0,5	0,81	0,0277
1	0,81	0,0405

Los resultados muestran que, en todos los casos, para una misma concentración inicial de Cu(II) la constante de velocidad aparente para la degradación del AB fue mayor para la menor concentración inicial de AB. A partir de las constantes de velocidad de decoloración, del factor pre-exponencial de la Ecuación 5.8 y de las concentraciones iniciales de AB empleadas, se calcularon las velocidades iniciales de degradación del AB (v_0). Los valores de estimados para v_0 se representan en función de la concentración inicial de Cu(II) en la Figura 5-37.

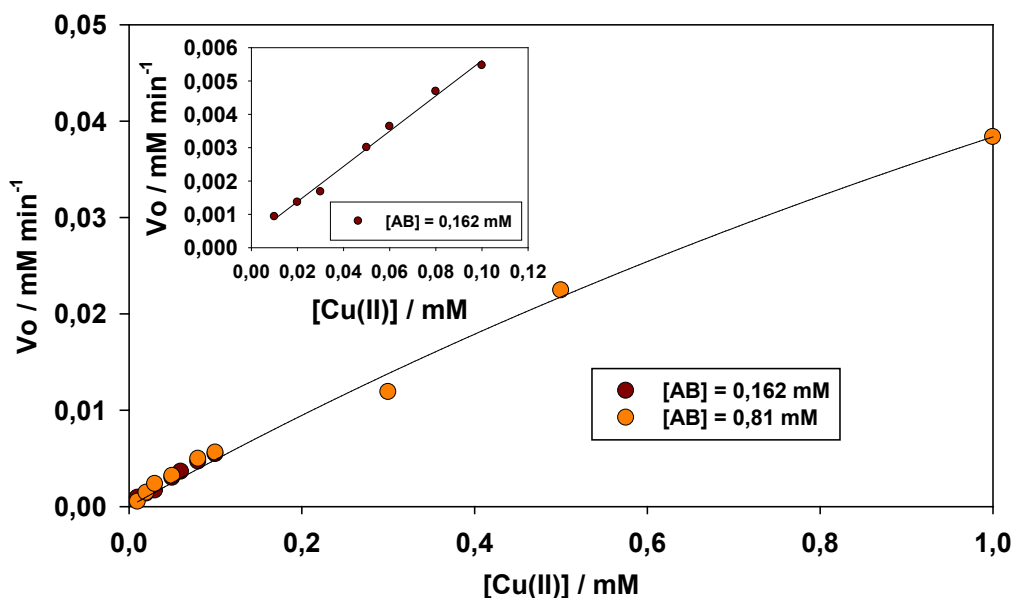


Figura 5-37. Velocidad de degradación inicial de AB en función de la concentración inicial de Cu(II).
Inserción: Cu(II) variable, AB = 0,81 mM.

Como se puede apreciar, la velocidad de degradación de AB sigue la misma tendencia para ambas concentraciones de Negro de Amido. La tendencia es lineal para bajas concentraciones de Cu(II) y con una ligera curvatura para las concentraciones más altas. Este hecho significa que aun habiendo Cu(II) libre en solución, además de los complejos Cu(II)/AB y Cu(II)/AB/H₂O₂ previamente descritos, la velocidad de degradación inicial no se ve afectada sustancialmente. Este último resultado es interesante debido a que contrasta con el comportamiento observado para los complejos férricos de los derivados del ácido salicílico, para los que la velocidad de degradación disminuye drásticamente cuando se compleja al Fe(III). Este hecho puede deberse a que, en línea con los estudios de complejación presentados al inicio del presente capítulo, para los complejos de Cu(II) el H₂O₂ participa de la esfera de coordinación del metal, mientras que en el caso del Fe(III) los ligandos son capaces de ocupar todas las posiciones de coordinación haciendo imposible el acceso del oxidante al catalizador e inhibiendo la reacción^[6].

5.3.2.2. Efecto de la Temperatura

Con el objetivo de estudiar la influencia de la temperatura sobre la velocidad de degradación de AB se realizaron ensayos a 3 temperaturas distintas, 55°C, 65°C y 75°C. Las condiciones iniciales para los diferentes experimentos fueron: $[AB] = 0,162 \text{ mM}$, $[H_2O_2] = 10 \text{ mM}$, $[Cu(II)] = 0,05 \text{ mM}$ y $pH = 5,5$. Tal como se explicó en la Sección 5.3.2.1, se registraron los espectros UV-vis y se evaluaron las áreas normalizadas en el rango de 400-720 nm. Las cinéticas de decoloración se muestran en la Figura 5-38.

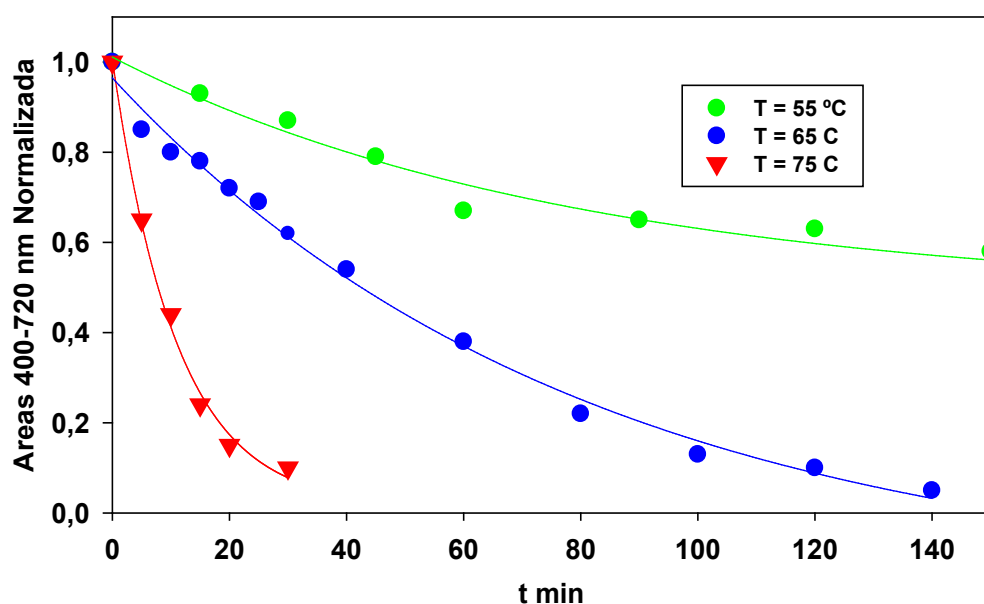


Figura 5-38. Perfil cinético de decoloración a distintas temperaturas, $[Cu(II)]_0 = 0,05 \text{ mM}$, $[AB]_0 = 0,162 \text{ mM}$, $[H_2O_2]_0 = 10 \text{ mM}$.

Como puede apreciarse, un aumento de 10°C en la temperatura produce un incremento muy significativo de las velocidades iniciales de decoloración. La Figura 5-39 muestra el gráfico del tipo Arrhenius para el proceso de decoloración, a partir del cual se pudo estimar la energía de activación aparente de decoloración. El análisis de la pendiente arrojó un valor de 129,76 kJ/mol. En la inserción de la Figura 5-39 se muestra la dependencia de la velocidad inicial de decoloración con la temperatura.

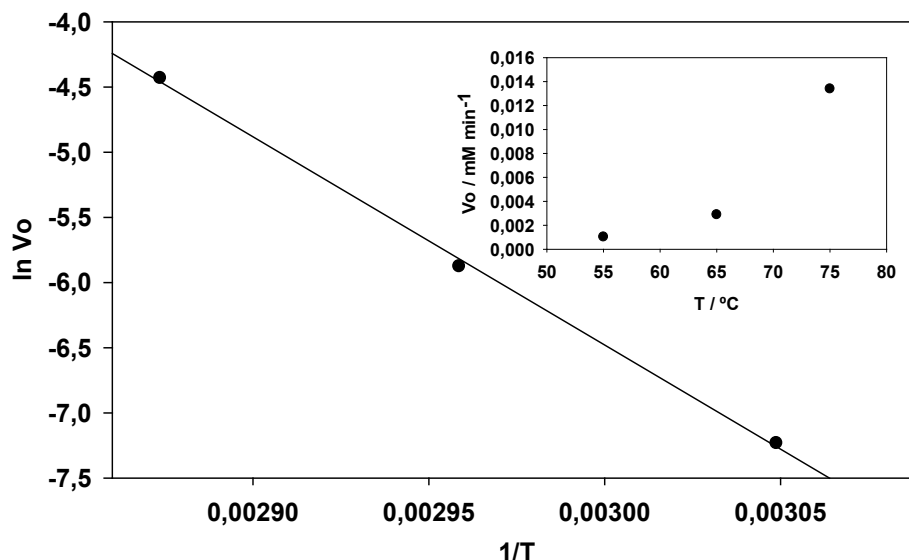


Figura 5-39. Gráficos de Arrhenius para las velocidades iniciales de decoloración de AB a diferentes T . Inserción: Efecto de la Temperatura sobre las velocidades iniciales.

La Energía de activación aparente obtenida es del orden del valor reportado en la literatura^[14], y superior a los valores registrados para los sistemas tipo-Fenton basados en Fe(III), que para temperaturas de trabajo por encima de los 40 $^{\circ}\text{C}$ resultaron cercanas a 30-35 kJ/mol ^[14]. Por lo tanto, en la región analizada, el aumento en la temperatura de trabajo tiene un impacto en la eficiencia mucho mayor para los sistemas que emplean Cu(II) como catalizador que para los sistemas basados en el empleo de Fe(III). Cabe destacar, que el valor calculado para la Energía de Activación aparente del Negro de Amido es del orden del valor reportado para el sistema Cu(II)/Alizarina de 103,39 kJ/mol ^[20].

5.3.2.3. Efecto del pH

Como se mencionó previamente, el pH de la solución es un parámetro importante en los procesos de oxidación ya que controla la especiación del catalizador y afecta su actividad catalítica.

Con el fin de determinar el pH óptimo del sistema, se realizaron ensayos en los que se emplearon las mismas concentraciones que en los ensayos de la sección anterior, una temperatura de trabajo de 65°C y diferentes valores de pH inicial. Los resultados obtenidos se ilustran en las Figuras 5-40 y 5-41.

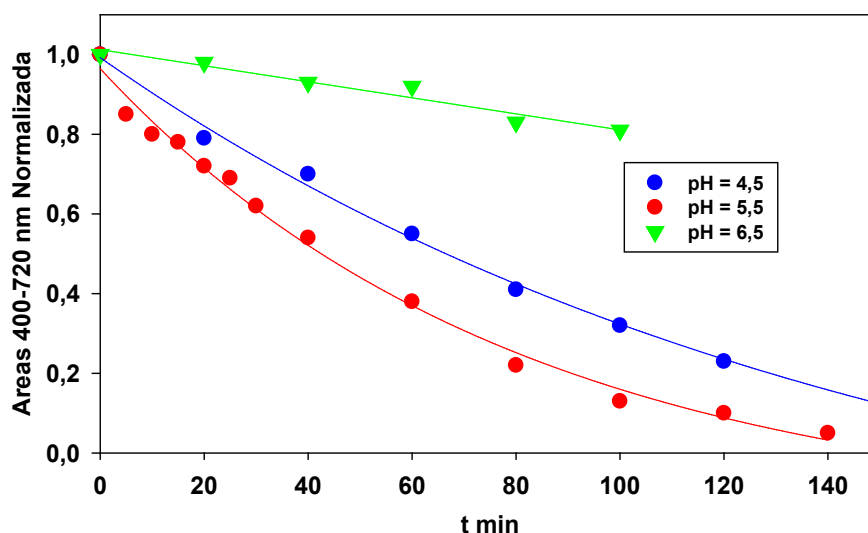


Figura 5-40. Perfil cinético de decoloración a distintos pHs, $[Cu(II)]_0 = 0,05 \text{ mM}$, $[AB]_0 = 0,162 \text{ mM}$, $[H_2O_2]_0 = 10 \text{ mM}$. $T = 65 \text{ }^{\circ}\text{C}$.

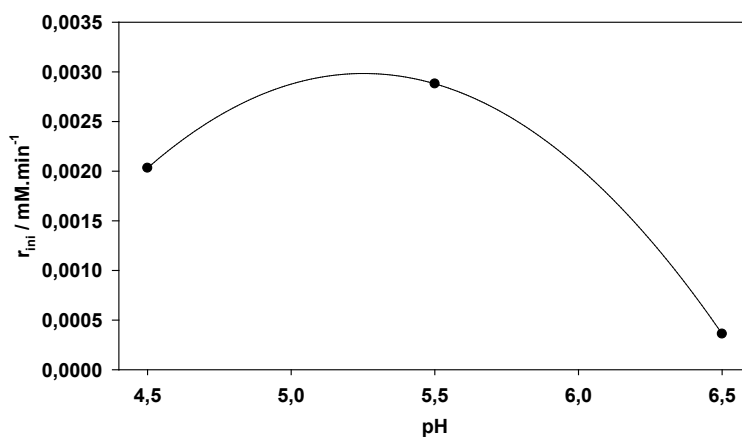


Figura 5-41. Efecto del pH inicial sobre r_{ini} para el sistema $Cu(II)/AB$.

El análisis de velocidades iniciales muestra que el cobre presenta actividad catalítica en un amplio rango de pH. Para los ensayos realizados con AB, la máxima velocidad inicial de decoloración se obtuvo para un pH inicial de 5,5.

Sin embargo, es importante destacar que, debido a la formación de ácidos orgánicos como intermediarios de reacción, generalmente se observa una disminución del pH con el avance de la decoloración (Figura 5-42).

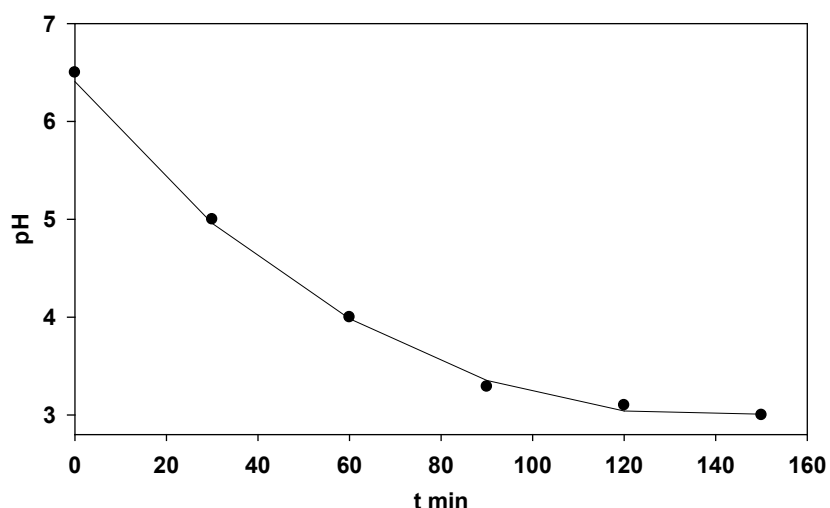


Figura 5-42. Variación del pH en función del tiempo, para un pH inicial de 6,5.

El resultado obtenido para el Negro de Amido difiere del reportado para el caso del sistema Cu(II)/Alizarina, en donde en el rango de pH estudiado no se encontró un máximo para la actividad catalítica del Cu(II). En este caso, a pH = 6,5 se obtuvo una mayor eficiencia que a pH = 5,5^[20]. Asimismo, resultados preliminares obtenidos por nuestro grupo de investigación sugieren que el pH óptimo de trabajo puede depender del sustrato o de la mezcla de sustratos a degradar y de los diferentes complejos que forme el catalizador. Este resultado reviste particular interés para futuros estudios.

5.3.2.4. Mineralización del Negro de Amido. Medidas de Carbono Orgánico Total (TOC)

Se realizaron medidas de Carbono Orgánico Total para estudiar el avance del grado de mineralización para los tratamientos ensayados a distintas temperaturas y valores de pH. En ambos estudios, las concentraciones iniciales de los reactivos fueron las mismas que en la sección anterior. Los perfiles cinéticos obtenidos a diferentes temperaturas se muestran en la Figura 5-43.

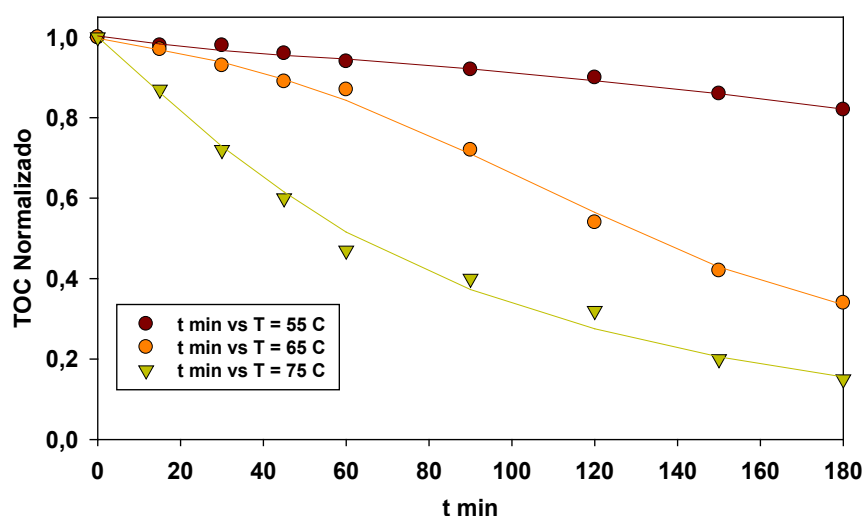


Figura 5-43. Perfiles de TOC obtenidos a diferentes temperaturas. $[Cu(II)]_0 = 0,05 \text{ mM}$, $[AB]_0 = 0,162 \text{ mM}$, $[H_2O_2]_0 = 10 \text{ mM}$. $pH = 5,5$.

La velocidad de mineralización se incrementa notablemente con el aumento de la temperatura. A 75 °C se logró una mineralización mayor al 50 % de Negro de Amido en menos de 100 minutos, mientras que a 55 °C se observa un leve decaimiento del TOC con solo un 10% de disminución luego de 200 minutos.

A partir de los perfiles de la Figura 5-43, se calcularon las velocidades iniciales de mineralización del Negro de Amido, y posteriormente la energía de activación aparente correspondiente al rango experimental ensayado. El gráfico de tipo Arrhenius obtenido se presenta en la Figura 5-44.

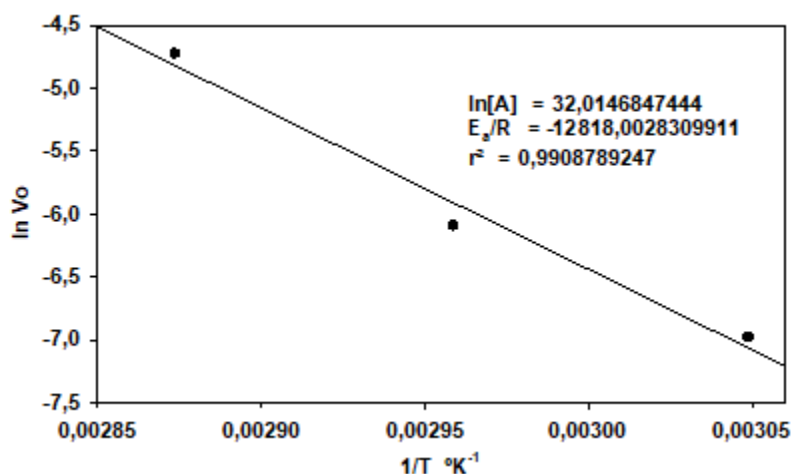


Figura 5-44. Gráficos de Arrhenius para las velocidades iniciales de mineralización de AB a diferentes Temperaturas.

El análisis de la pendiente arrojó una energía de activación aparente de 106,52 kJ/mol para la mineralización del AB. Este valor es menor que el obtenido para la E_a de decoloración, que para este mismo sistema fue de 129,76 kJ/mol. Si bien la mineralización es un proceso complejo que involucra muchas etapas, el hecho de que el sistema posea una menor E_a aparente para la mineralización con respecto a la E_a aparente para la decoloración, implica que la decoloración es la etapa limitante para el tratamiento del AB en las condiciones estudiadas.

Además del efecto de la temperatura sobre las cinéticas de mineralización se realizaron ensayos para determinar el efecto del pH inicial sobre los perfiles de TOC en función del tiempo (Figura 5-45).

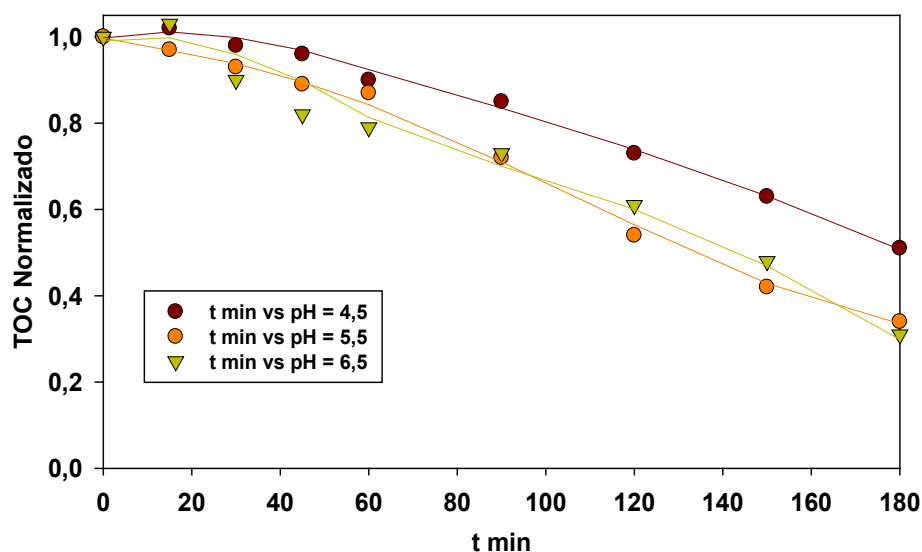


Figura 5-45. Perfiles de TOC obtenidos a diferentes pHs. $[Cu(II)]_0 = 0,05 \text{ mM}$, $[AB]_0 = 0,162 \text{ mM}$, $[H_2O_2]_0 = 10 \text{ mM}$. $T = 65 \text{ } ^\circ\text{C}$.

Los resultados muestran un elevado grado de mineralización para todos los valores de pHs iniciales ensayados, obteniéndose valores de hasta 70 % de conversión del Negro de Amido en CO_2 . Este hecho es significativo ya que en sistemas tipo-Fenton operados en ausencia de irradiación, con $Fe(III)$ como catalizador el grado de conversión del Negro de Amido suele estar por debajo del 30 %^[21]. Esta diferencia se debe a que, tal como se mencionó previamente, el H_2O_2 es capaz de ingresar con facilidad en la esfera de coordinación del $Cu(II)$ a pesar de que este último se encuentre complejoado. La capacidad del $Cu(II)$ para distorsionar su esfera de coordinación hace que la vía tipo-Fenton siga siendo importante a pesar de que el catión metálico se encuentre fuertemente complejoado y que se puedan alcanzar niveles de mineralización significativos. Esto no ocurre en el caso del $Fe(III)$ ya que, en presencia de un exceso de materia orgánica capaz de complejar a este catión metálico, la vía térmica se ve fuertemente inhibida y los perfiles de TOC no reflejan un avance significativo del proceso de mineralización aún luego de varias horas de tratamiento.

Cabe destacar que las tendencias registradas para los sistemas Cu(II)/H₂O₂ en presencia de AR y OG son similares a las observadas para el Negro de Amido.

5.3.3. Aplicación de métodos de resolución de curvas al estudio del comportamiento cinético en sistemas tipo-Fenton

Como se discutió previamente en la Sección 5.3.2, el análisis univariado “clásico” de los espectros UV-vis permite extraer solamente conclusiones parciales acerca de la influencia de las diferentes condiciones iniciales sobre los tratamientos de decoloración del Negro de Amido. Por este motivo, se procedió al análisis de las matrices de espectros resueltos en el tiempo mediante el método de MCR-ALS con el objetivo de extraer información adicional acerca de aspectos tanto cinéticos como mecanísticos relacionados con el proceso de decoloración de diferentes contaminantes. Cabe destacar que para el análisis de los espectros resueltos en el tiempo presentado en esta sección se ha empleado una modificación del algoritmo MCR-ALS, desarrollada en nuestro grupo de trabajo del INIFTA^[21-22]. El algoritmo modificado, que cuenta con restricciones adicionales (especialmente implementadas para su aplicación al estudio de cinéticas) y con rutinas diseñadas para suavizar los perfiles de concentración, permite mejorar notablemente la resolución tanto espectral como temporal de las matrices de datos y al mismo tiempo reducir considerablemente la dispersión asociada a la estimación de los espectros iniciales para distintas condiciones experimentales. Estudios recientes muestran que la aplicación de este algoritmo modificado a sistemas similares, operados en presencia de Fe(III) como catalizador, ha dado como resultado perfiles de concentración para los colorantes muy similares a los obtenidos por HPLC^[21].

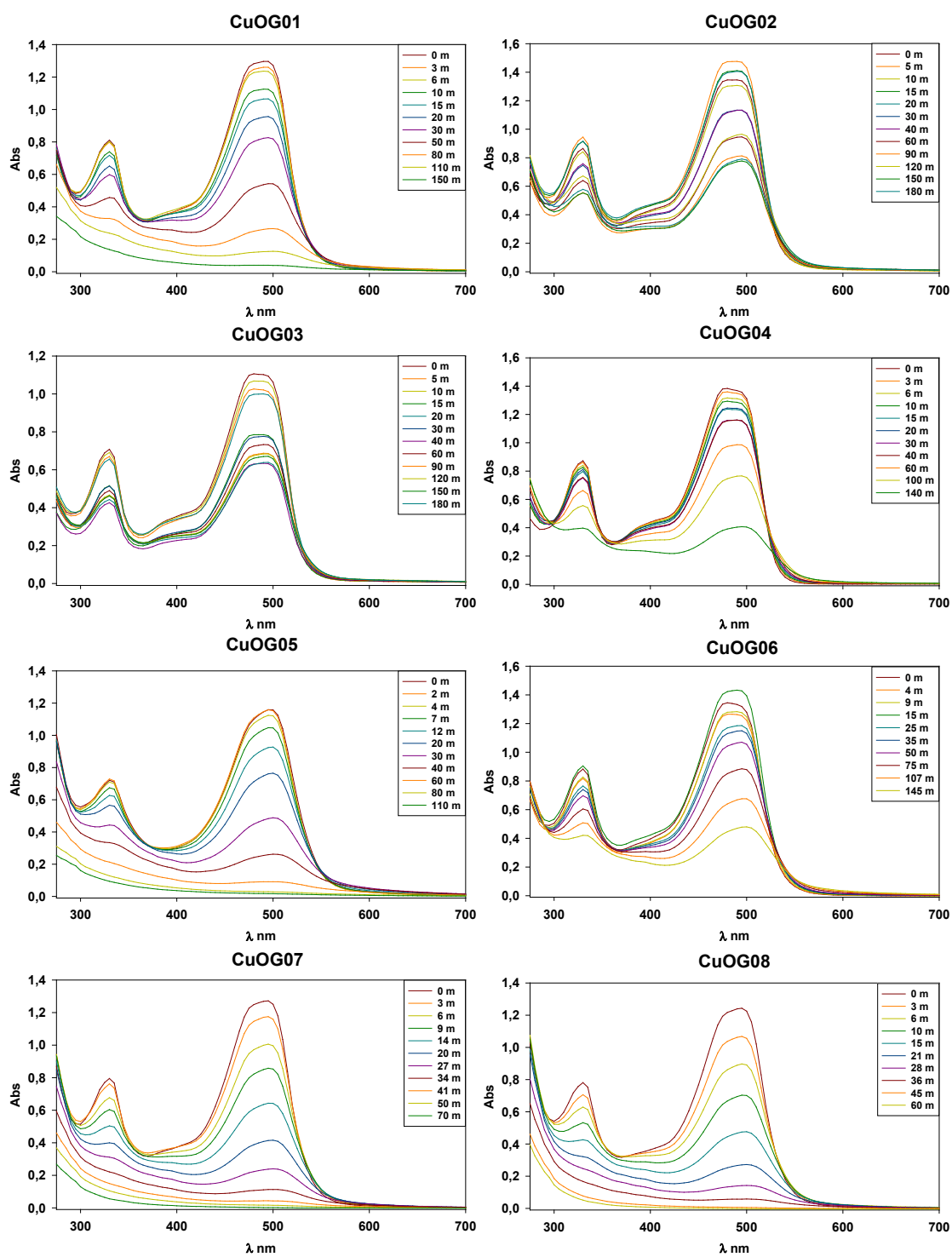
Para los estudios cinéticos que se presentan en esta sección se utilizaron como contaminantes modelo los colorantes Negro de Amido, Alizarina y Naranja G, cuyos equilibrios ácido-base y de complejación fueron caracterizados en la Sección 5.3.1. Los ensayos cinéticos se realizaron empleando diferentes concentraciones iniciales de

colorante, catalizador y peróxido de hidrógeno. La temperatura de trabajo fue de 65°C y el pH inicial del medio fue de 5,8. Las diferentes condiciones utilizadas en los ensayos fueron las que se muestran en la Tabla 5-3.

Tabla 5-3. Condiciones experimentales empleadas para los estudios cinéticos de degradación de los diferentes contaminantes modelo.

Código	Colorante	[Catal]	[H ₂ O ₂]	[Col]	λ_i	λ_f	$\Delta\lambda$
CuAB01	AB	0,05	10	0,08	250	800	5
CuAB02	AB	0,05	10	0,162	250	800	5
CuAB03	AB	0,05	10	0,250	250	800	5
CuAB04	AB	0,05	10	0,324	250	800	5
CuAB05	AB	0,05	10	0,400	250	800	5
CuAB06	AB	0,05	10	0,600	250	800	5
CuAB07	AB	0,01	10	0,162	250	800	5
CuAB08	AB	0,025	10	0,162	250	800	5
CuAB09	AB	0,1	10	0,162	250	800	5
CuAB10	AB	0,05	1	0,162	250	800	5
CuAB11	AB	0,05	25	0,162	250	800	5
CuAB12	AB	0,05	50	0,162	250	800	5
CuAB13	AB	0,05	100	0,162	250	800	5
CuAR01	AR	0,05	10	0,162	250	800	5
CuAR02	AR	0,05	10	0,324	250	800	5
CuAR03	AR	0,05	10	0,486	250	800	5
CuAR04	AR	0,025	10	0,162	250	800	5
CuAR05	AR	0,1	10	0,162	250	800	5
CuAR06	AR	0,05	25	0,162	250	800	5
CuAR07	AR	0,05	50	0,162	250	800	5
CuAR08	AR	0,05	100	0,162	250	800	5
CuOG01	OG	0,05	10	0,162	250	800	5
CuOG02	OG	0,05	10	0,324	250	800	5
CuOG03	OG	0,05	10	0,486	250	800	5
CuOG04	OG	0,025	10	0,162	250	800	5
CuOG05	OG	0,1	10	0,162	250	800	5
CuOG06	OG	0,05	1	0,162	250	800	5
CuOG07	OG	0,05	50	0,162	250	800	5
CuOG08	OG	0,05	100	0,162	250	800	5
CuOG09	OG	0	10	0,162	250	800	5
CuOG10	OG	0,05	0	0,162	250	800	5

En la Figura 5-46, se muestran los espectros crudos para los ensayos conteniendo OG como contaminante modelo a degradar.



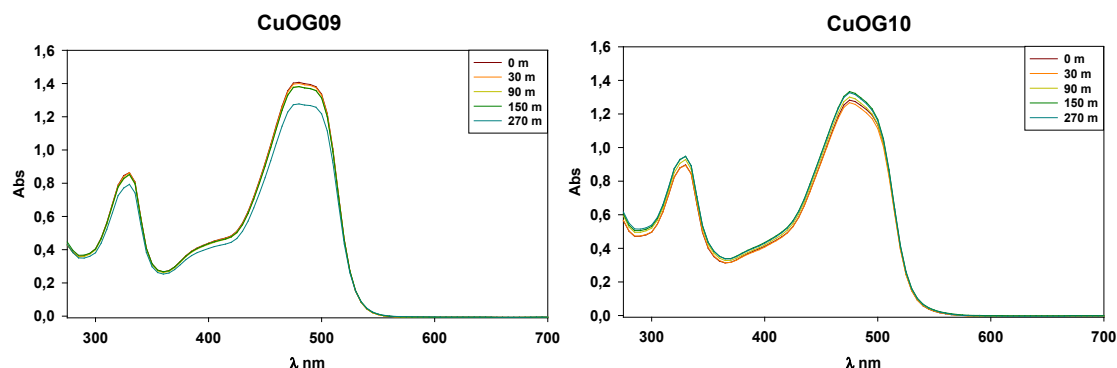
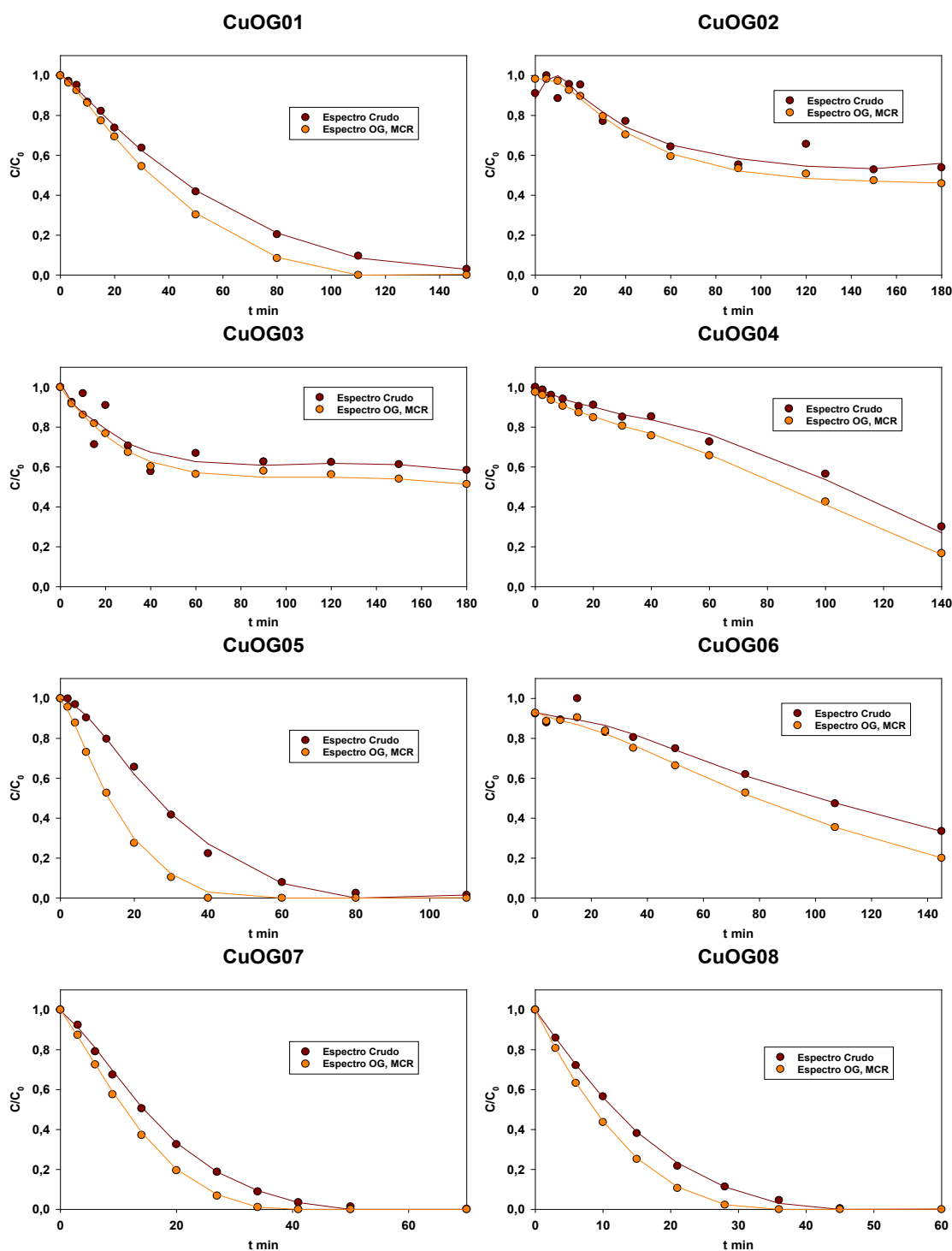


Figura 5-46. Espectros de Absorción UV-vis en función del tiempo para las diferentes cinéticas planteadas para el sistema Cu/OG/H₂O₂.

La inspección preliminar de los espectros resueltos en el tiempo obtenidos para las cinéticas realizadas con el colorante OG en las condiciones indicadas en la Tabla 5-3 muestra que, a medida que transcurre el tratamiento además de disminuir la concentración del contaminante cambia sustancialmente la composición de las mezclas de reacción. En consecuencia, los cambios en las absorbancias de las soluciones, incluso a la longitud de onda correspondiente al máximo de absorción del colorante, se deben a múltiples contribuciones y no solamente a las variaciones en la concentración del contaminante a tratar. Por lo tanto, si se tomaran los perfiles de evolución temporal de las absorbancias de las soluciones para la longitud de onda del máximo de la banda de absorción del colorante (análisis univariado), se estaría cometiendo un error por exceso en la estimación de las concentraciones del mismo. Dado que este error puede llegar a ser significativo, para estimar de forma más robusta los perfiles de concentración del contaminante en función de los tiempos de tratamiento es necesario recurrir al análisis multivariado. Al aplicar el algoritmo MCR-ALS sobre los espectros resueltos en el tiempo correspondientes a cada cinética analizada, se obtuvieron los perfiles de concentración en función del tiempo no solo del colorante, sino que también se obtuvo información global acerca de la naturaleza de los intermediarios y los productos de la mezcla de reacción a diferentes tiempos para cada condición de tratamiento.

En la Figura 5-47, se comparan los perfiles de concentración estimados para el Naranja G a partir de la evolución de la absorbancia a 477 nm (máximo de absorción del OG) con los

perfiles de concentración estimados para el OG mediante la aplicación del algoritmo MCR-ALS.



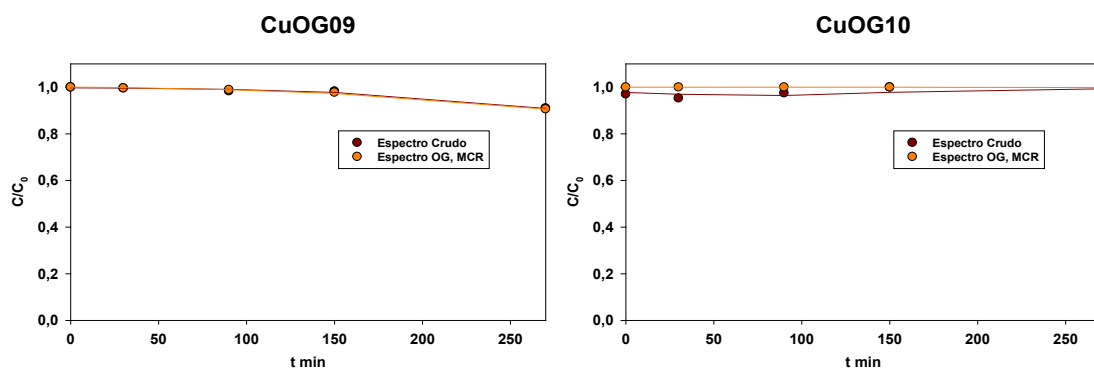
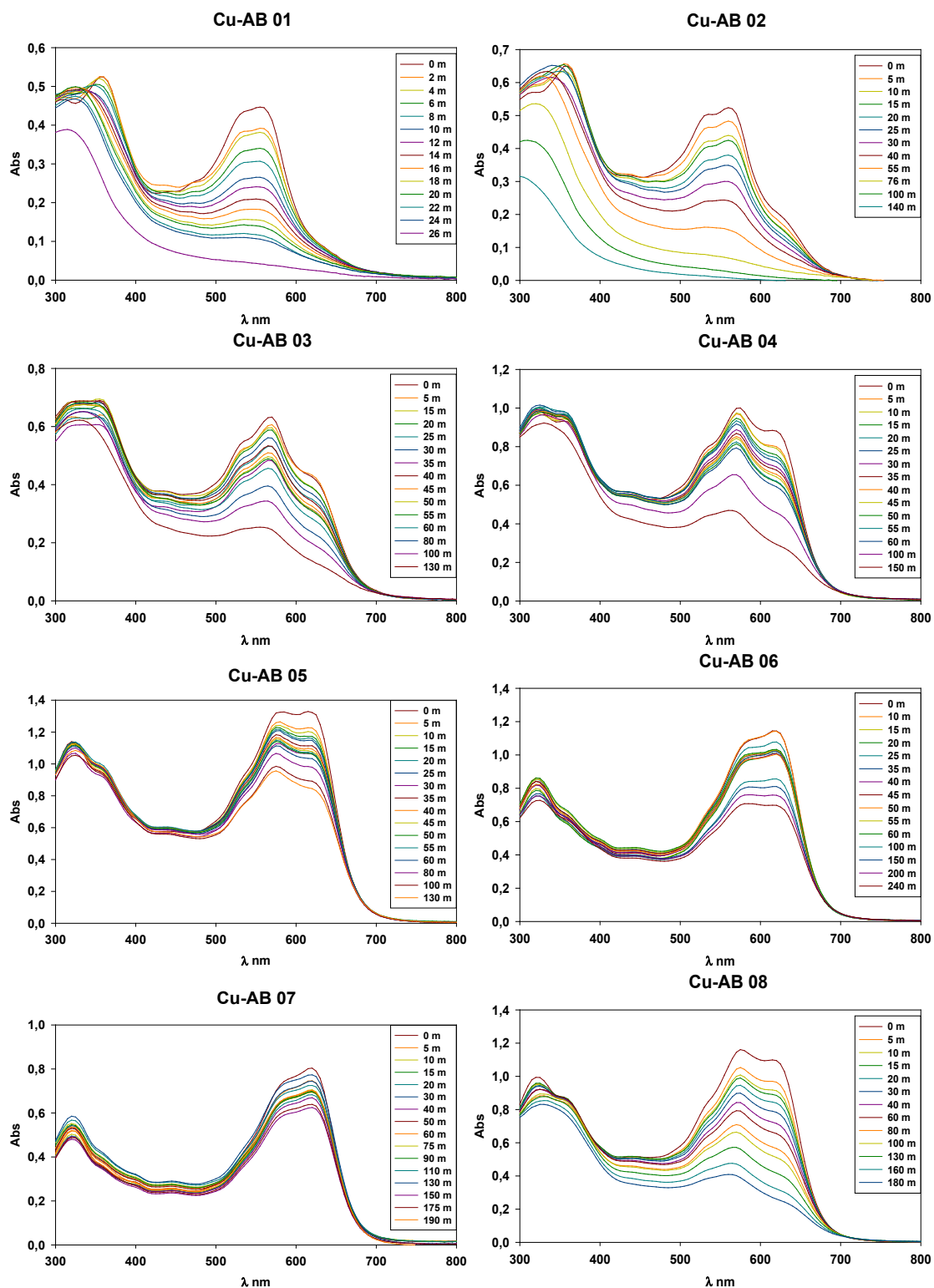


Figura 5-47. Comparación de los Perfiles de concentración obtenidos mediante MCR-ALS con los espectros crudos para el OG en diferentes condiciones iniciales.

Los resultados muestran que, incluso considerando la relativa simplicidad de los espectros asociados al tratamiento de OG en diferentes condiciones, en algunos casos el perfil obtenido a partir del máximo de absorción del colorante difiere sustancialmente del obtenido a partir del algoritmo MCR-ALS.

En las Figuras 5-48 y 5-49, se muestran los espectros UV-vis obtenidos, en diferentes condiciones, para las cinéticas de degradación del Negro de Amido y la Alizarina, respectivamente.



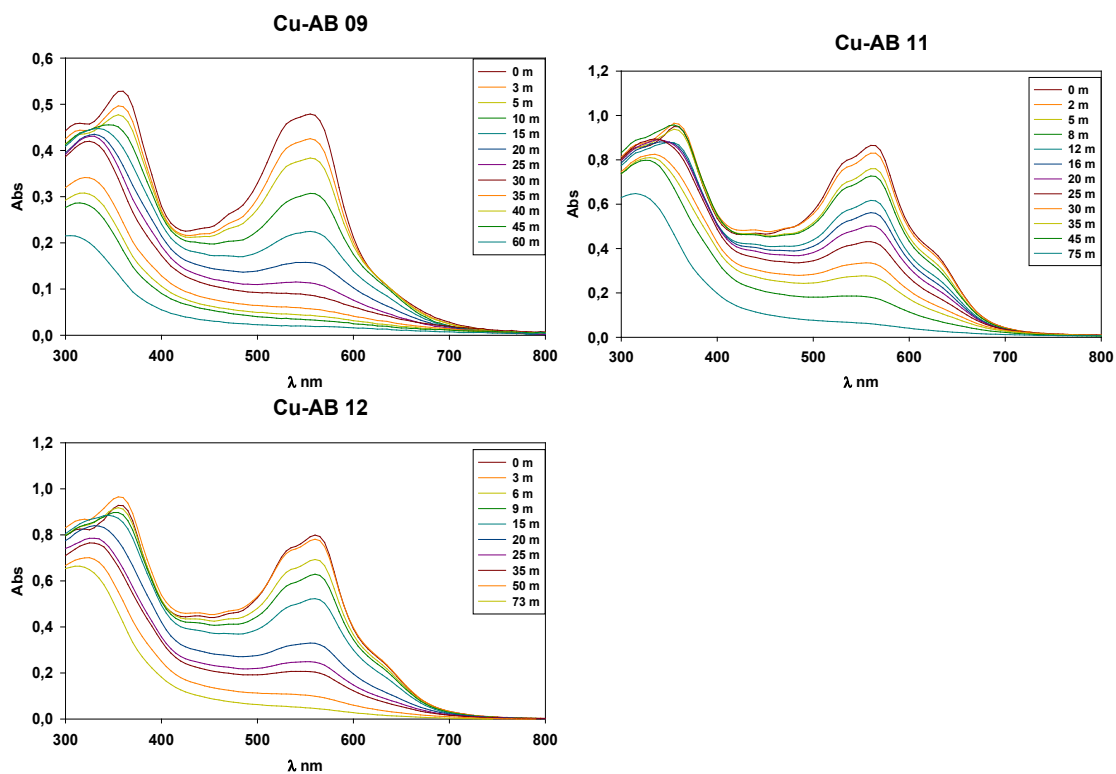
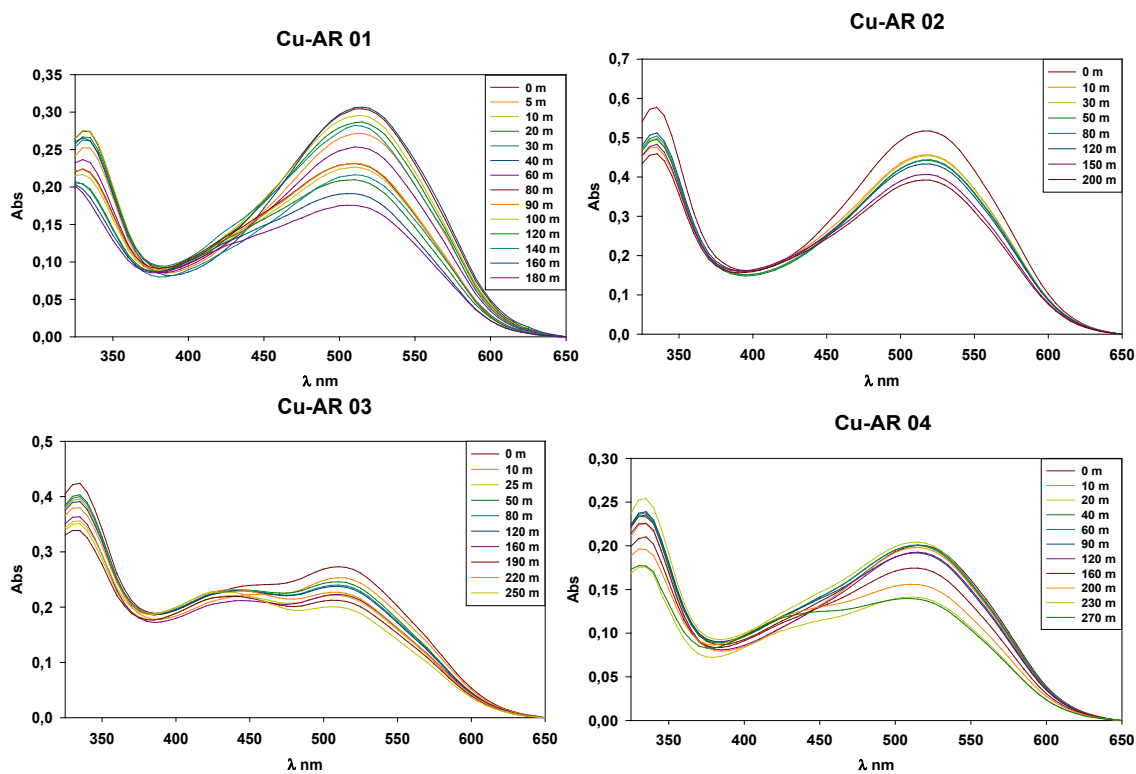


Figura 5-48. Espectros de Absorción UV-vis en función del tiempo para las diferentes cinéticas planteadas para el sistema Cu/AB/H₂O₂.



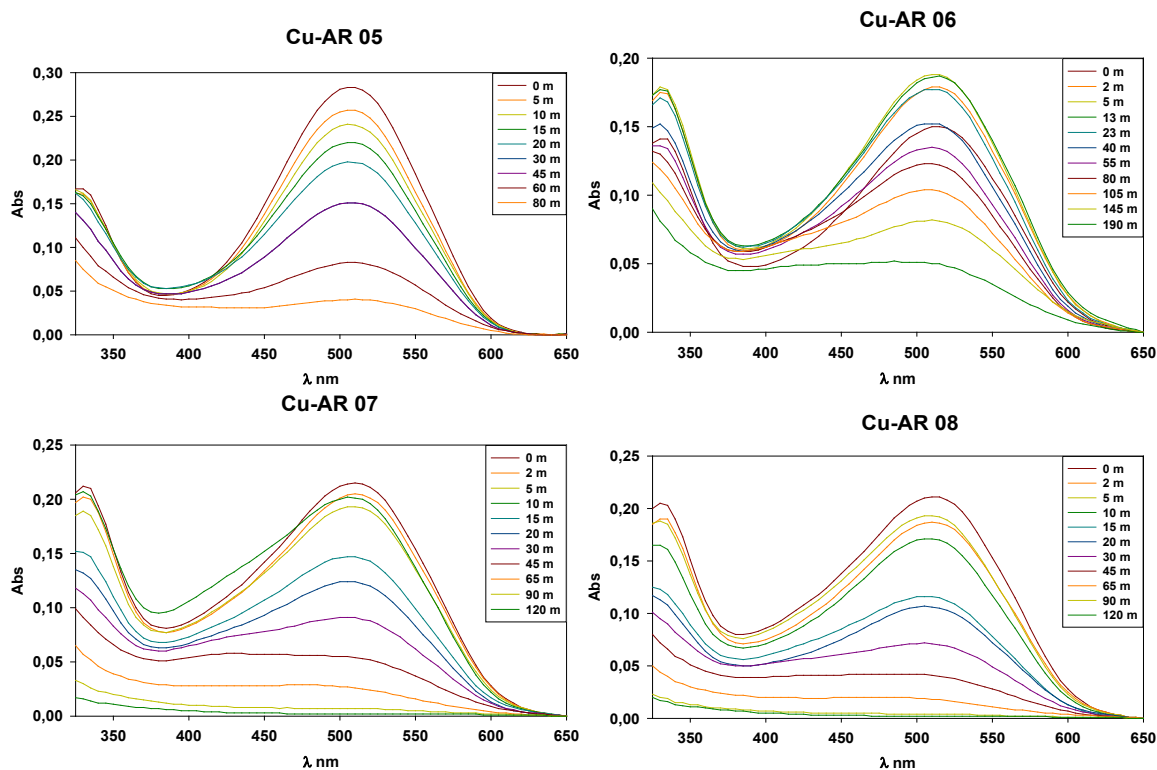


Figura 5-49. Espectros de Absorción UV-vis en función del tiempo para las diferentes cinéticas planteadas para el sistema Cu/AR/H₂O₂.

Como se puede observar, tanto para el Negro de Amido como para la Alizarina Roja, incluso los espectros registrados al inicio de las diferentes cinéticas muestran diferencias importantes en las regiones de longitudes de onda correspondientes a los máximos de absorción de cada colorante. Por lo tanto, debido a las diferentes condiciones iniciales utilizadas, y a la capacidad que presentan tanto el AB como la AR de formar diferentes complejos con Cu(II), en estos sistemas resulta prácticamente imposible realizar la estimación de los perfiles de concentración de cualquier especie a través del análisis de la evolución de las absorbancias a las longitudes de onda correspondientes a los máximos de absorción de cada colorante. En consecuencia, a diferencia de lo que se observa para las cinéticas de degradación de OG, para los colorantes AR y AB el análisis univariado ni siquiera permite realizar una estimación grosera de las cinéticas de tratamiento. En este contexto, como se explicó en la sección 5.3.2, la estimación inicial de las escalas de tiempo

asociadas a las decoloraciones de AB y AR se realizó sobre la base del análisis de la evolución temporal de las integrales, en la región visible del espectro, de los espectros de absorción de las soluciones.

La discusión anterior sugiere que la aplicación del algoritmo MCR-ALS puede resultar una herramienta de mucha utilidad para el análisis y la interpretación de los resultados espectrofotométricos asociados a los tratamientos de AB y AR (Figuras 5-48 y 5-49), que claramente presentan un mayor grado de complejidad en comparación con los resultados obtenidos para el colorante OG. En las secciones siguientes se muestran los resultados de las descomposiciones de las matrices de datos espectroscópicos obtenidas con el algoritmo modificado para las cinéticas de tratamiento de AB y de AR.

5.3.3.1. Análisis del efecto de las condiciones iniciales de reacción sobre las velocidades de degradación de AB

El análisis con el algoritmo MCR-ALS de la matriz expandida, obtenida por apilamiento de las matrices individuales correspondientes a las diferentes cinéticas ensayadas para el AB en las condiciones que se enumeran en la Tabla 5-4 (ensayos CuAB01 a CuAB13 de la Tabla 5-3), resultó altamente satisfactorio.

Tabla 5-4. Condiciones experimentales empleadas para cada una de las cinéticas analizadas en presencia del colorante AB. En negrita se resalta la variable mapeada.

Código	Colorante	[Catal]	[H ₂ O ₂]	[Col]
CuAB01	AB	0,05	10	0,08
CuAB02	AB	0,05	10	0,162
CuAB03	AB	0,05	10	0,250
CuAB04	AB	0,05	10	0,324
CuAB05	AB	0,05	10	0,400
CuAB06	AB	0,05	10	0,600
CuAB07	AB	0,01	10	0,162
CuAB08	AB	0,025	10	0,162
CuAB09	AB	0,1	10	0,162
CuAB10	AB	0,05	1	0,162
CuAB11	AB	0,05	25	0,162
CuAB12	AB	0,05	50	0,162
CuAB13	AB	0,05	100	0,162

Para la resolución de la matriz expandida, conteniendo los espectros registrados a diferentes tiempos de tratamiento para todos los ensayos, fueron necesarias 5 contribuciones. En la Figura 5-50 se muestran los espectros UV-vis correspondientes a cada una de las contribuciones individuales.

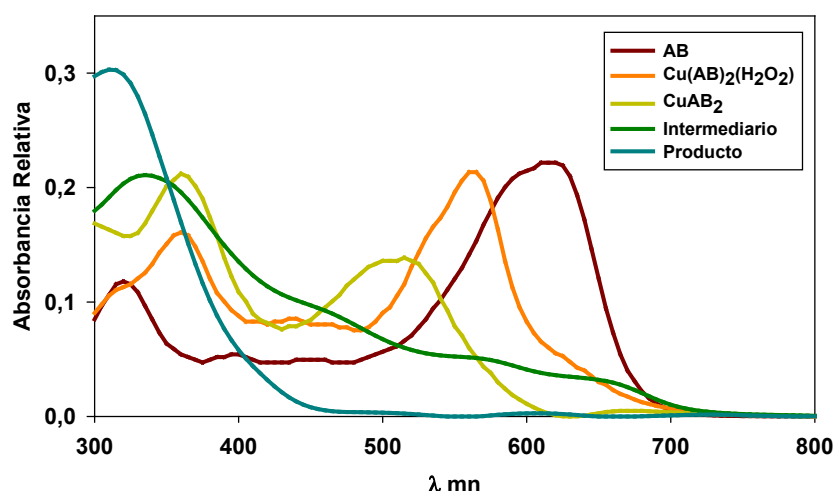


Figura 5-50. Espectros UV-vis obtenidos de la deconvolución por MCR-ALS para todas las cinéticas planteadas para el sistema Cu(II)/AB/H₂O₂.

La descomposición por MCR-ALS indica que, dependiendo de las condiciones iniciales, se observan no sólo diferencias cinéticas sino también diferentes proporciones de AB libre y de los complejos del colorante con Cu(II), identificados en los ensayos de complejación como CuAB₂ y Cu(AB)₂(H₂O₂). Asimismo, se identificaron dos contribuciones adicionales que fueron asignadas a los intermediarios de reacción y a los productos del tratamiento, respectivamente. Los resultados de la Figura 5-48 muestran que, a medida que transcurre la cinética de degradación de AB, el espectro UV-vis de las soluciones va perdiendo su estructura de bandas. Esto se debe a la formación de un gran número de especies que absorben en todo el rango del espectro UV-vis. En este sentido, es importante señalar que, los espectros de las contribuciones designadas como “intermediario” y “producto” en realidad no corresponden a ninguna especie química en particular, sino que representan

en forma global las contribuciones espectrales debidas a los diferentes intermediarios y productos formados en el transcurso del tratamiento.

A continuación, se muestran los perfiles de concentración en función del tiempo obtenidos mediante la descomposición MCR-ALS para cada una de las cinéticas de degradación del colorante AB planteadas en la Tabla 5-4. Los perfiles se presentan en tres grupos, que corresponden a ensayos en los que se variaron las concentraciones iniciales de catalizador, colorante y peróxido de hidrógeno, respectivamente, y se mantuvieron constantes el resto de las variables.

En la Figura 5-51, se muestran los perfiles de concentración en los que se varió la concentración inicial de Cu(II).

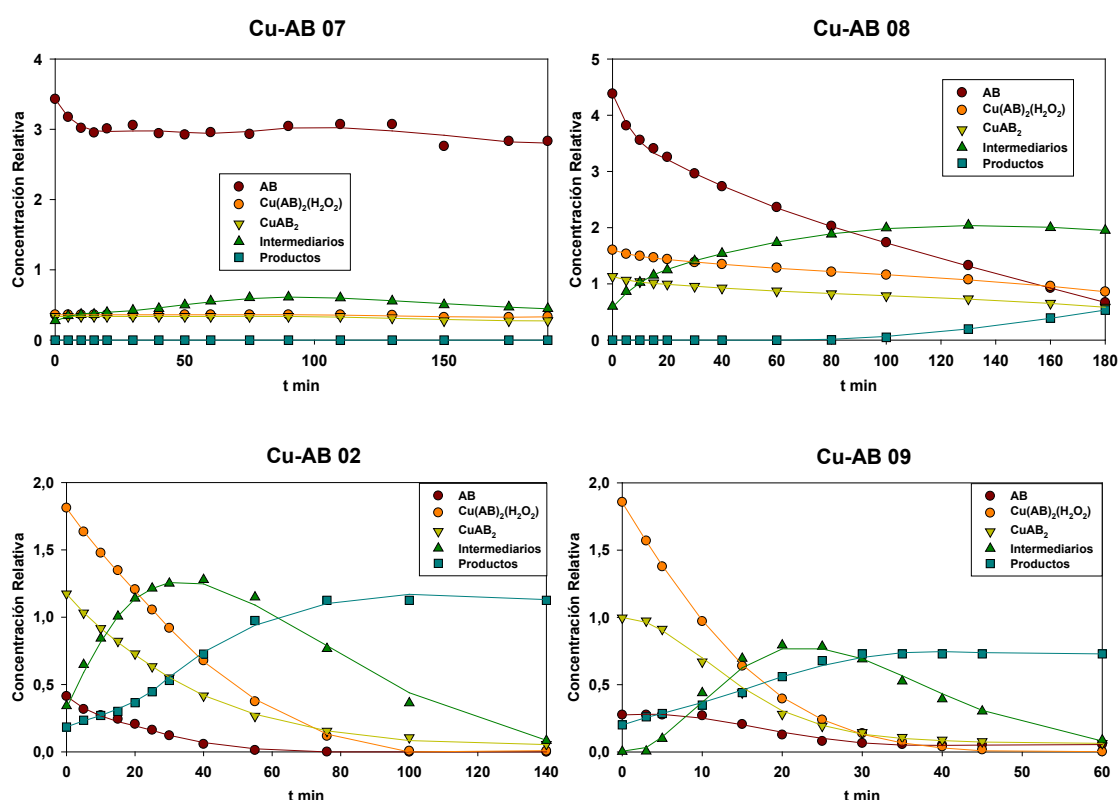


Figura 5-51. Perfiles de concentración para el sistema Cu(II)/AB/H₂O₂ obtenidos mediante MCR-ALS para diferentes concentraciones iniciales de catalizador.

El análisis de los perfiles obtenidos revela que a medida que aumenta la concentración de Cu(II), mayor es la proporción de los complejos CuAB_2 y $\text{Cu}(\text{AB})_2(\text{H}_2\text{O}_2)$. A su vez, la velocidad inicial de degradación del colorante (que se encuentra repartido entre los dos complejos de Cu(II) y como ligando libre) se incrementa notablemente. También se puede observar que tanto los intermediarios como los productos de reacción se forman cada vez a tiempos más cortos.

Es importante remarcar el hecho de que, si no se hubiera realizado una caracterización completa de los diferentes equilibrios de complejación en los que participan el Cu(II) y el AB, sería casi imposible interpretar lo que ocurre en el sistema a medida que avanzan los tratamientos de decoloración por lo que los estudios de complejación juegan un papel clave en la interpretación de los perfiles cinéticos registrados.

En la Figura 5-52 se muestran los perfiles de concentración en los que se varió la concentración inicial de Negro de Amido.

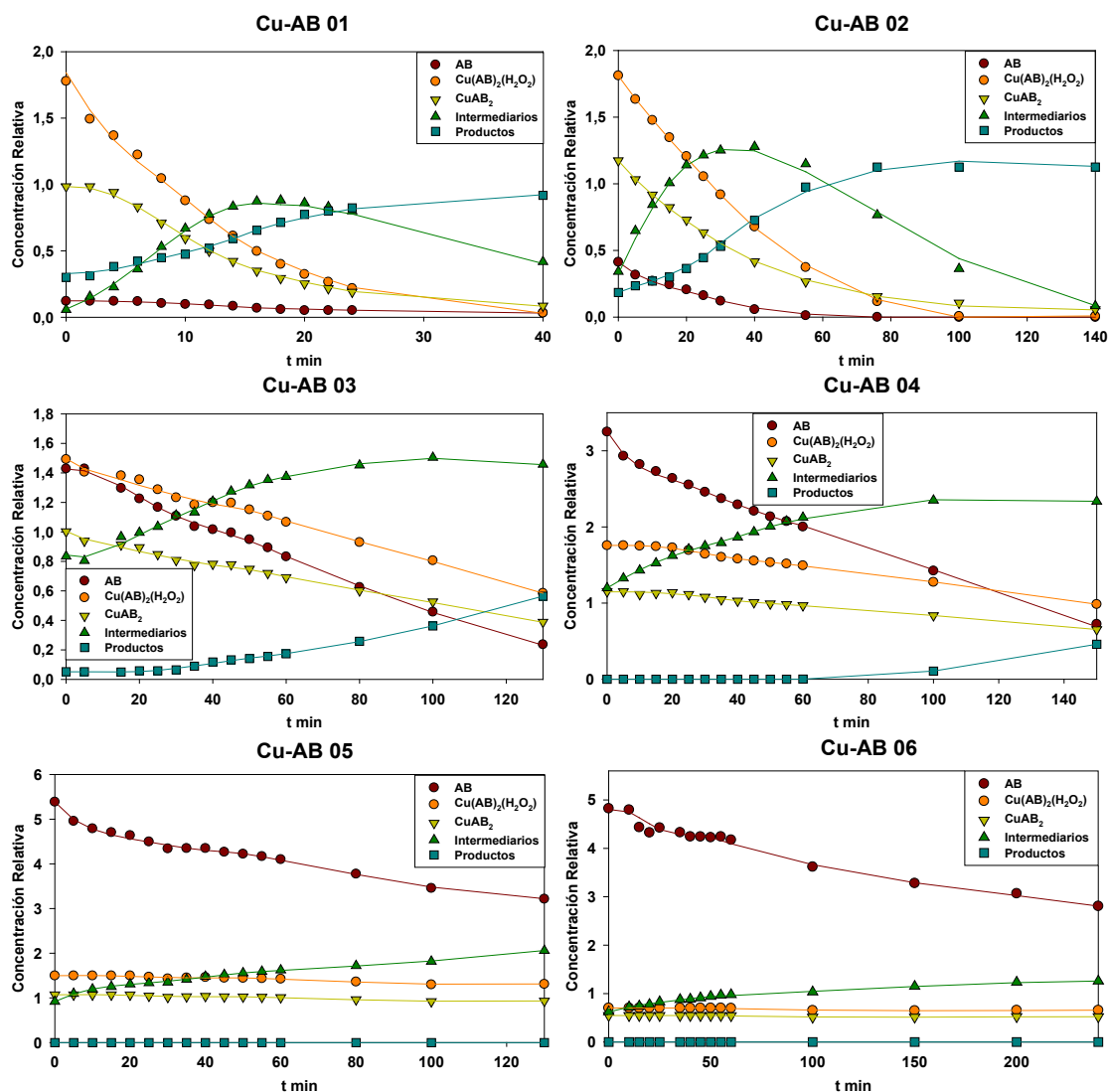


Figura 5-52. Perfiles de concentración para el sistema Cu(II)/AB/H₂O₂ obtenidos mediante MCR-ALS para diferentes concentraciones iniciales de Negro de Amido.

Para estos ensayos se observa que a medida que aumenta la concentración inicial de AB, aumenta la proporción de AB libre. A su vez, los tiempos de degradación se incrementan notablemente haciendo que para la concentración más alta de Negro de Amido, al cabo de 4 horas de reacción no se haya alcanzado el 50 % de degradación.

Por último, en la Figura 5-53, se muestran los perfiles de concentración en los que se varió la concentración inicial de peróxido de hidrógeno.

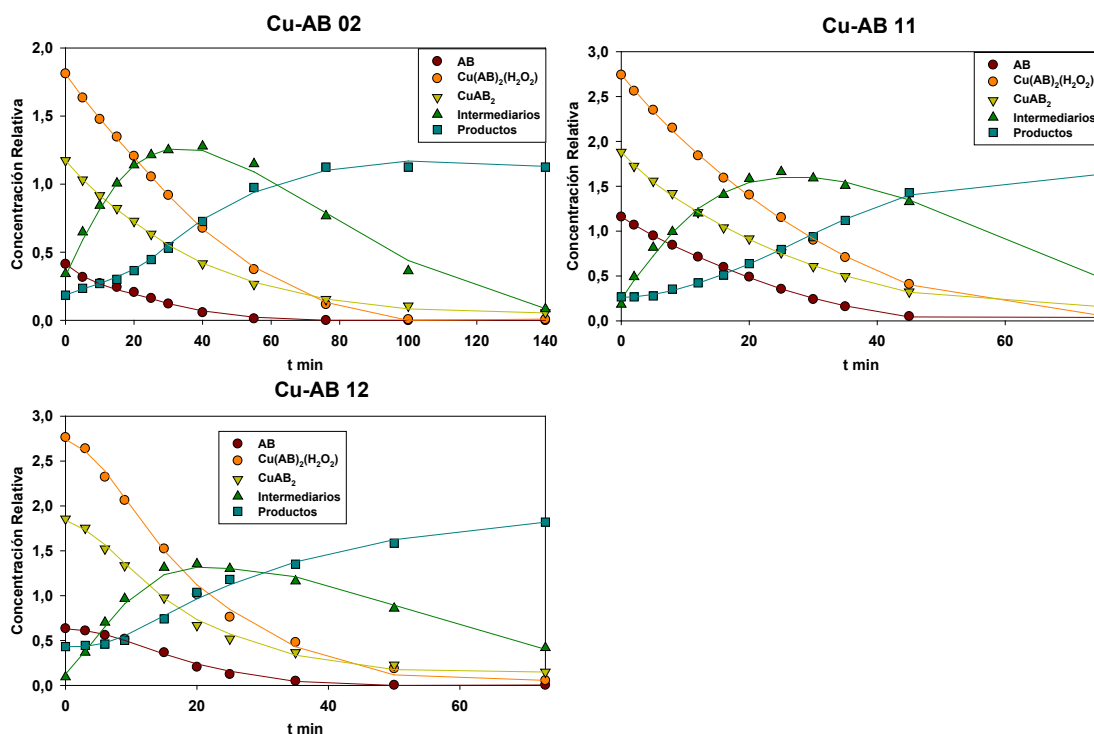


Figura 5-53. Perfiles de concentración para el sistema $\text{Cu(II)/AB/H}_2\text{O}_2$ obtenidos mediante MCR-ALS para diferentes concentraciones iniciales de peróxido de hidrógeno.

Los resultados de la deconvolución muestran que el agregado de peróxido de hidrógeno mejora los tiempos de degradación del Negro de Amido (en sus diferentes formas). Asimismo puede observarse que las escalas de tiempo para la degradación del complejo $\text{Cu(AB)}_2(\text{H}_2\text{O}_2)$, del complejo CuAB_2 y del AB libre son similares, aunque las velocidades iniciales de degradación siguen la tendencia: $\text{Cu(AB)}_2(\text{H}_2\text{O}_2) > \text{CuAB}_2 > \text{AB libre}$.

5.3.3.2. Análisis del efecto de las condiciones iniciales de reacción sobre las velocidades de degradación de AR

De modo similar al análisis realizado para los resultados obtenidos en presencia del colorante Negro de Amido, a continuación se presenta la resolución por MCR-ALS de los espectros resueltos en el tiempo, registrados en los estudios cinéticos de degradación del colorante Alizarina.

La matriz expandida, construida a partir de la totalidad de los espectros registrados para distintos tiempos de tratamiento del colorante AR en diferentes condiciones de reacción (Tabla 5-5, ensayos CuAR01 a CuAR08 de la Tabla 5-3), fue procesada con el algoritmo MCR-ALS modificado.

Tabla 5-5. Condiciones experimentales empleadas para cada una de las cinéticas analizadas en presencia del colorante AR. En negrita se resalta la variable mapeada.

Código	Colorante	[Catal]	[H ₂ O ₂]	[Col]
CuAR01	AR	0,05	10	0,162
CuAR02	AR	0,05	10	0,324
CuAR03	AR	0,05	10	0,486
CuAR04	AR	0,025	10	0,162
CuAR05	AR	0,1	10	0,162
CuAR06	AR	0,05	25	0,162
CuAR07	AR	0,05	50	0,162
CuAR08	AR	0,05	100	0,162

Cabe destacar que, debido al alto solapamiento espectral que presenta la forma aniónica de la AR con los complejos CuAR y Cu(AR)(H₂O₂), en este caso la resolución de las contribuciones individuales asociadas a la especiación de la AR resulta mucho más difícil que para el caso del AB. Adicionalmente, dado que en general los espectros para diferentes grados de avance de los tratamientos muestran una disminución relativamente uniforme en todo el rango espectral es esperable un importante acoplamiento entre las diferentes formas espectrales del colorante y los intermediarios de reacción formados en etapas tempranas del proceso oxidativo.

En este contexto, el modelo generado por el algoritmo MCR-ALS modificado presenta un cierto acoplamiento entre las contribuciones obtenidas y este problema, en muchos casos, se ve reflejado en los perfiles cinéticos obtenidos. La aplicación del algoritmo muestra que se requieren 5 contribuciones independientes para resolver los perfiles registrados en las cinéticas estudiadas. En la Figura 5-54, se muestran los espectros de absorción UV-vis para las diferentes contribuciones involucradas.

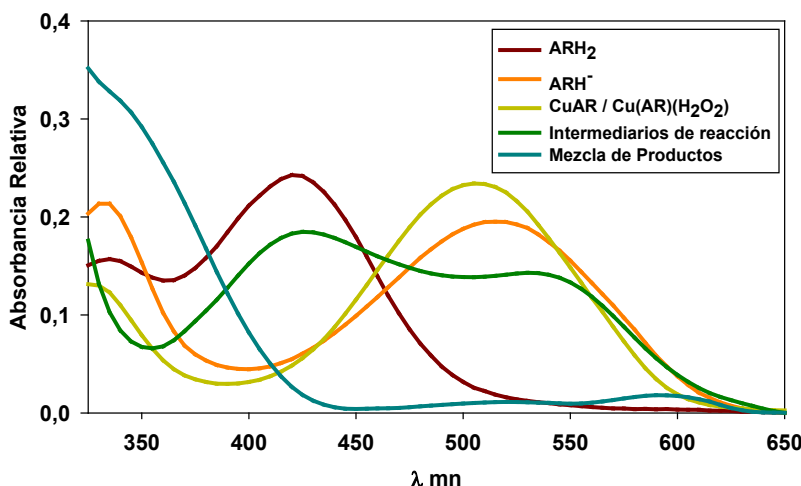


Figura 5-54. Espectros UV-vis obtenidos de la deconvolución por MCR-ALS para todas las cinéticas planteadas para el sistema $\text{Cu(II)/AR/H}_2\text{O}_2$.

La asignación de las contribuciones espectrales se basó en los resultados de los estudios de complejación presentados en la Sección 5.3.1. Los espectros muestran que la Alizarina se encuentra presente en 2 de sus formas ácido-base, ARH_2 y ARH^- , y en sus formas complejadas. Es importante señalar que, dado que los espectros del complejo CuAR y del complejo ternario $\text{Cu(AR)(H}_2\text{O}_2)$ son muy similares, no resulta posible la separación de sus contribuciones individuales. Además de las contribuciones correspondientes a las diferentes formas del colorante, se observan dos contribuciones adicionales. Una de estas contribuciones se asignó a la combinación de los espectros de los intermediarios primarios de reacción. En este caso, a diferencia de lo observado para el Negro de Amido, el perfil espectral obtenido sugiere que los intermediarios primarios de degradación de la Alizarina mantienen, hasta cierto punto, una estructura de bandas relativamente bien definidas en la región UV-vis. Finalmente, la última contribución fue asignada al conjunto de productos de reacción formados en etapas avanzadas de la degradación de Alizarina.

Los resultados de los diferentes ensayos cinéticos fueron agrupados con un criterio similar al empleado para el Negro de Amido. En la Figura 5-55, se muestran los perfiles de concentración en los que se varió la concentración inicial de Cu(II) .

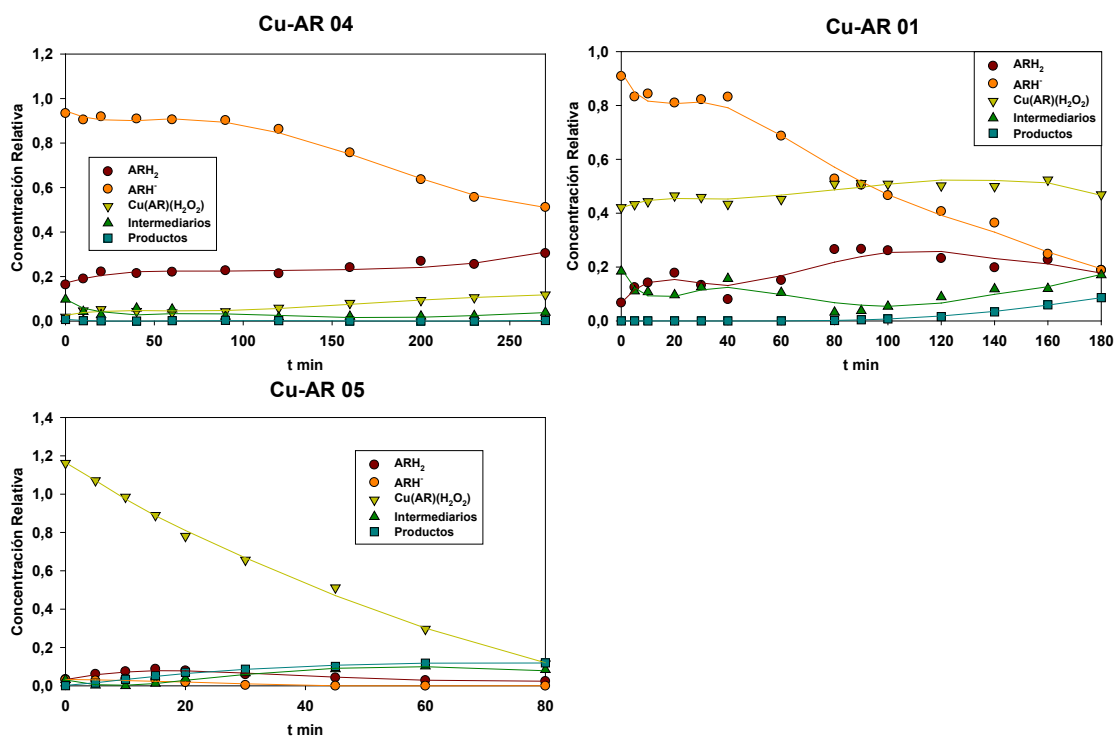


Figura 5-55. Perfiles de concentración para el sistema $Cu(II)/AR/H_2O_2$ obtenidos mediante MCR-ALS para diferentes concentraciones iniciales de catalizador.

Como puede observarse, a medida que aumenta la concentración de $Cu(II)$, también aumenta la proporción de los complejos $CuAR$ y $Cu(AR)(H_2O_2)$. Para el primer gráfico de la Figura 5-55 (Ensayo Cu-AR 04), se puede observar a lo largo de la cinética que mientras que la forma ARH_2 se mantiene relativamente constante, la forma ARH^- disminuye paulatinamente. Esto se debe a que al transcurrir la cinética el pH del medio disminuye incrementando la proporción de la forma ARH_2 . Para la cinética con la mayor concentración de $Cu(II)$ (Ensayo Cu-AR 05), la AR se encuentra totalmente complejada y, considerando el exceso de H_2O_2 presente en la mezcla de reacción, se puede asumir que la proporción de complejo $Cu(AR)(H_2O_2)$ es mayoritaria. Por otro lado, a medida que baja la concentración de catalizador (Ensayos Cu-AR 01 y CuAR 04) se observa que la contribución relativa de las formas de AR libre se incrementa respecto de las formas complejadas con $Cu(II)$.

La Figura 5-56 muestra el efecto de la concentración inicial de Alizarina sobre los perfiles cinéticos. Cabe aclarar que, debido a las altas concentraciones iniciales de colorante empleadas, para una correcta medida de la absorbancia fue necesario diluir las muestras luego de ser extraídas del reactor. Debido a que se emplearon distintos factores de dilución para cada ensayo, las concentraciones relativas iniciales de una especie dada no son comparables entre los 3 experimentos, pero los perfiles cinéticos individuales no se ven invalidados.

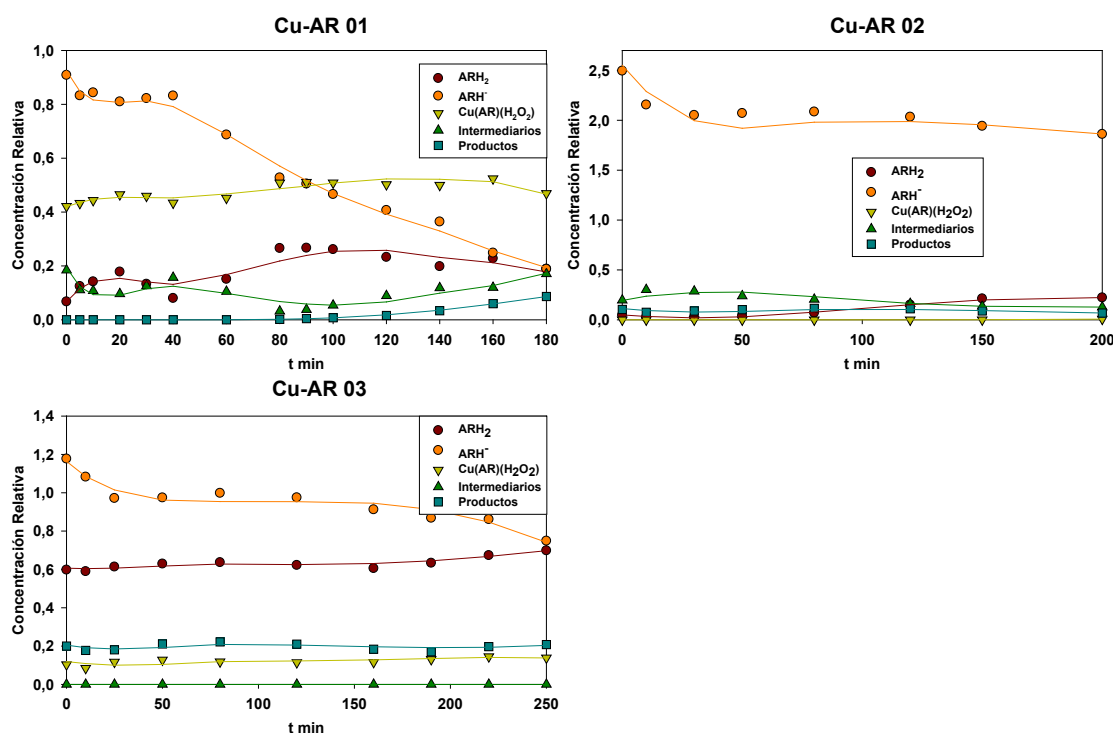


Figura 5-56. Perfiles de concentración para el sistema Cu(II)/AR/H₂O₂ obtenidos mediante MCR-ALS para diferentes concentraciones iniciales de Alizarina.

Para los sistemas en los que se varió la concentración de Alizarina, se observa un comportamiento similar al caso del Negro de Amido, ya que al aumentar la concentración de colorante, mayor es el tiempo requerido para el tratamiento y menor es la proporción de complejo Cu(AR)(H₂O₂) formado con respecto a las formas de AR libre. Tal como se mencionó previamente, dado el alto grado de solapamiento espectral que presentan los complejos y la forma aniónica de la AR no fue posible discernir entre la concentración del complejo CuAR y el complejo Cu(AR)(H₂O₂).

Finalmente, en la Figura 5-57 se agruparon los ensayos en los que se varió la concentración inicial de peróxido de hidrógeno.

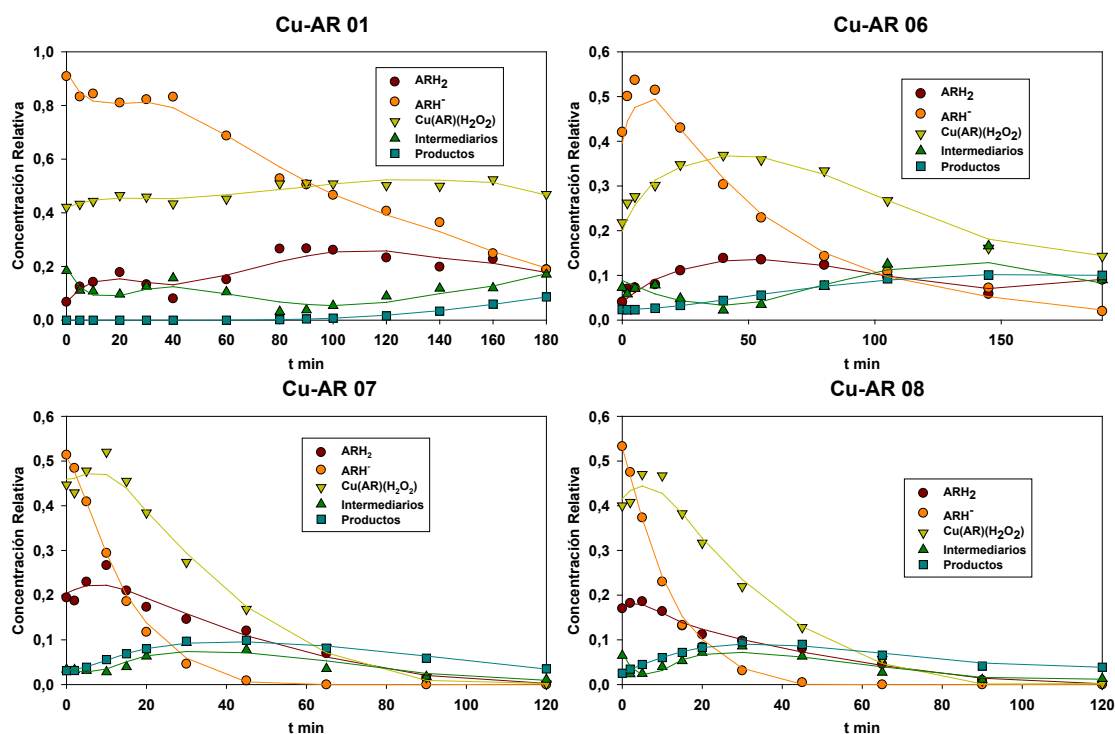


Figura 5-57. Perfiles de concentración para el sistema Cu(II)/AR/H₂O₂ obtenidos mediante MCR-ALS para diferentes concentraciones iniciales de peróxido de hidrógeno.

Los perfiles muestran que la concentración inicial del complejo Cu(AR)(H₂O₂) es mayor cuanto mayor es la concentración de peróxido de hidrógeno. A su vez, en concordancia con lo observado para el Negro de Amido, para este sistema los tiempos de tratamiento también disminuyen al aumentar la concentración de H₂O₂.

Finalmente cabe destacar que, para la matriz expandida correspondiente a los ensayos en presencia de AR, la aplicación del algoritmo MCR-ALS “clásico”, es decir sin las modificaciones implementadas por nuestro grupo de trabajo, arrojó perfiles sin significado físico. Sin embargo, gracias a la aplicación del algoritmo modificado, a pesar de que la resolución obtenida no fue completamente satisfactoria debido a cierto acoplamiento entre las diferentes contribuciones, las tendencias globales pudieron apreciarse

claramente y fue posible extraer información valiosa acerca del comportamiento cinético del sistema en diferentes condiciones.

5.3.3.3. Análisis del efecto de las condiciones iniciales de reacción sobre las velocidades de degradación de OG

Para los ensayos realizados empleando Naranja G como contaminante modelo la descomposición de la matriz expandida, conteniendo los espectros UV-vis de todas las cinéticas analizadas (Tabla 5-6, ensayos CuOG01 a CuOG10 de la Tabla 5-3), pudo realizarse satisfactoriamente empleando 4 contribuciones espectrales independientes. Los perfiles correspondientes a cada una de las contribuciones obtenidos mediante la aplicación del algoritmo MCR-ALS modificado se muestran en la Figura 5-58.

Tabla 5-6. Condiciones experimentales empleadas para cada una de las cinéticas analizadas en presencia del colorante OG. En negrita se resalta la variable mapeada.

Código	Colorante	[Catal]	[H ₂ O ₂]	[Col]
CuOG01	OG	0,05	10	0,162
CuOG02	OG	0,05	10	0,324
CuOG03	OG	0,05	10	0,486
CuOG04	OG	0,025	10	0,162
CuOG05	OG	0,1	10	0,162
CuOG06	OG	0,05	1	0,162
CuOG07	OG	0,05	50	0,162
CuOG08	OG	0,05	100	0,162
CuOG09	OG	0	10	0,162
CuOG10	OG	0,05	0	0,162

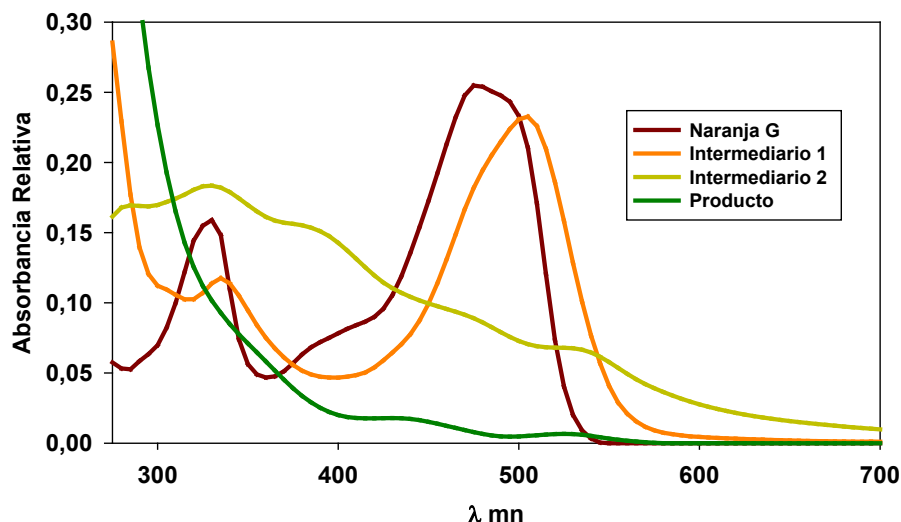


Figura 5-58. Espectros UV-vis obtenidos de la deconvolución por MCR-ALS para todas las cinéticas planteadas para el sistema $\text{Cu(II)}/\text{OG}/\text{H}_2\text{O}_2$.

A partir del análisis de las formas espectrales, las contribuciones fueron asignadas al Naranja G, a dos clases de intermediarios de reacción y al conjunto de los productos correspondientes a un alto grado de avance en las cinéticas. Entre las contribuciones asignadas a los intermediarios de reacción, el intermediario 1 tiene una estructura espectral muy bien definida y su banda de absorción de menor energía es similar a la del Naranja G. Este hecho hace suponer que se trata de una especie formada en etapas tempranas desencadenadas por el ataque inicial de la especie reactiva a la molécula de Naranja G para las cuales el sistema π extendido, que involucra al grupo azo como “puente” entre dos grupos aromáticos, no se ve comprometido. En cuanto al intermediario 2, la forma de su espectro indica que no se trata de un intermediario único, sino que representa a la contribución de varias especies generadas en etapas intermedias de la cinética.

Además de las contribuciones espectrales, el algoritmo MCR-ALS permitió obtener los perfiles de concentración correspondientes a cada una de las cinéticas ensayadas. Antes de presentar el análisis de los efectos de las concentraciones iniciales sobre los perfiles cinéticos cabe destacar que, para este conjunto de experimentos, el empleo de metanol luego de la toma de las muestras con el objetivo de detener la reacción no resultó del

todo efectivo. Por este motivo, los resultados de las diferentes cinéticas muestran un cierto grado de avance del tratamiento incluso para las muestras iniciales. Debido a la similitud entre el espectro UV-vis del Naranja G y el espectro UV-vis del intermediario 1, la ineficacia del metanol para detener la reacción luego de la toma de las muestras no fue apreciada durante la realización de los ensayos. Posteriormente, al analizar los resultados con la ayuda del algoritmo MCR-ALS, se pudo evidenciar en algunos casos cierto avance de la reacción en presencia de metanol. El hecho de que el metanol no haya resultado efectivo para detener completamente la reacción es una evidencia más de que la especie reactiva involucrada a pHs cercanos a la neutralidad no es el radical HO^\bullet .

A continuación, se muestran los perfiles cinéticos obtenidos para el grupo de experimentos en el que se fue variando la concentración inicial de Cu(II), manteniendo el resto de las variables operativas constantes (Figura 5-59).

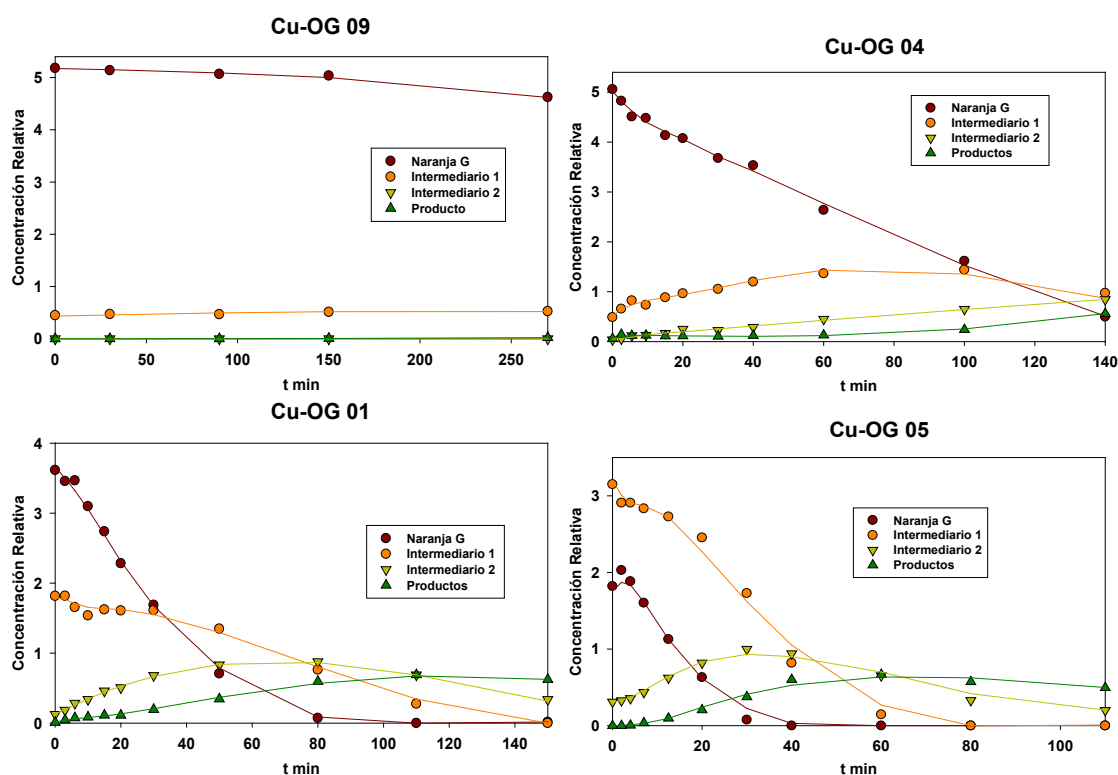


Figura 5-59. Perfiles de concentración obtenidos mediante MCR-ALS para diferentes concentraciones iniciales de catalizador.

Como se puede observar, cuando el Cu(II) no se encuentra presente en el sistema la degradación de OG es prácticamente despreciable al cabo 270 minutos (Figura 5-59, Cu-OG 09). A medida que la concentración de Cu(II) se incrementa, la velocidad inicial de conversión del colorante es más alta, observándose un efecto positivo del mismo, lo que puede explicarse debido a que el Cu(II) es reducido por el H_2O_2 a Cu(I) según la Ecuación 5.1, posteriormente el Cu(I) reacciona de forma muy eficiente con el H_2O_2 para generar especies reactivas. Cabe aclarar que, debido a la ineficacia del metanol para desactivar completamente la reacción, tal como se discutió previamente aún para los tiempos iniciales se observan importantes contribuciones del intermediario 1. Este efecto resulta particularmente importante para los ensayos realizados con las concentraciones más altas de catalizador (Cu-OG 01 y Cu-OG 05).

En la Figura 5-60 se presentan aquellas cinéticas para las que se fue variando la concentración inicial de colorante tal como se indica en la Tabla 5-6. Los perfiles cinéticos muestran que a medida que aumenta la concentración inicial de colorante los tiempos de degradación se incrementan notablemente. Al igual que en el caso de los ensayos mostrados en la Figura 5-56, previamente a la medida de las absorbancias de las soluciones, las muestras fueron diluidas con diferentes factores (respetándose siempre el mismo factor de dilución para un mismo experimento), por lo que las concentraciones relativas iniciales para una misma especie en distintos ensayos no son comparables.

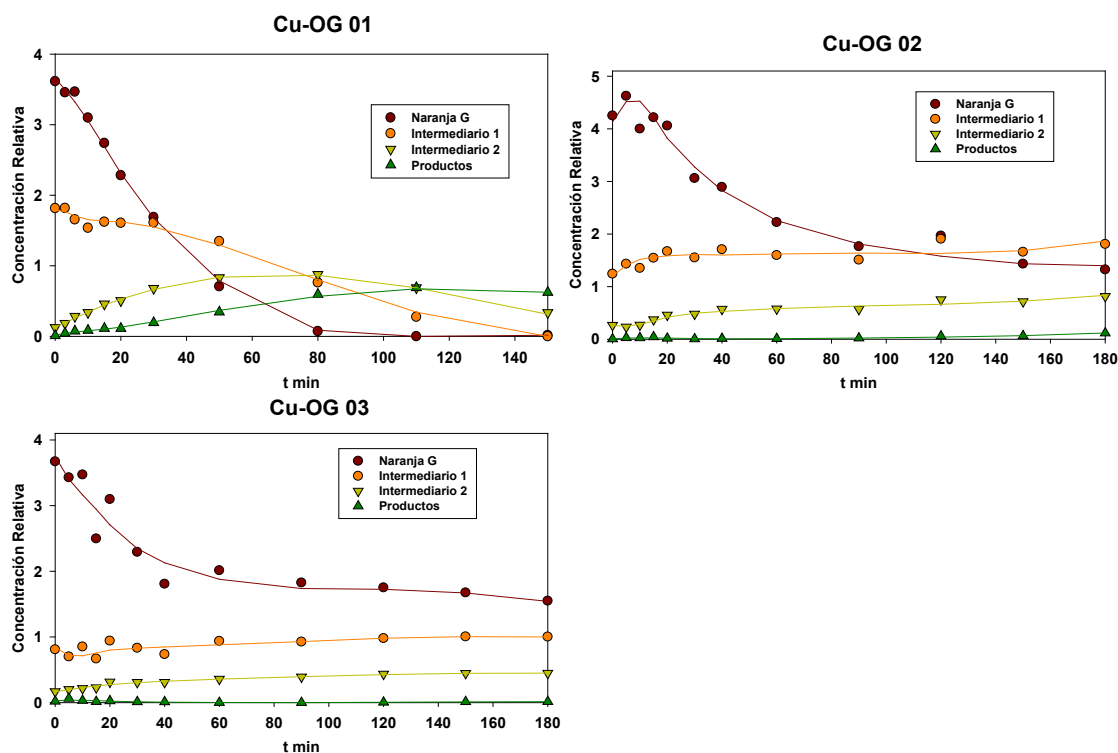


Figura 5-60. Perfiles de concentración obtenidos mediante MCR-ALS para diferentes concentraciones iniciales de colorante.

Finalmente se procedió a analizar el efecto de la concentración inicial de peróxido de hidrógeno sobre los perfiles de concentración del colorante. En la Figura 5-61 se aprecia un efecto siempre positivo del H_2O_2 en el rango de concentraciones analizado. Cabe aclarar que los sistemas catalizados por Fe(III) presentan una dependencia más compleja con la concentración de H_2O_2 , obteniéndose una concentración máxima de peróxido de hidrogeno por encima de la cual la velocidad global de reacción comienza a disminuir. Para los sistemas Fenton catalizados por especies de hierro, este fenómeno puede explicarse teniendo en cuenta que el radical HO^\bullet reacciona con H_2O_2 generando radicales OOH^\bullet (Ecuación 5.4), que son mucho menos reactivos que el radical HO^\bullet . A diferencia del comportamiento observado en los sistemas catalizados con hierro, para los ensayos mostrados en el presente capítulo realizados empleando cobre como catalizador, no se encontró en el rango estudiado una concentración óptima de H_2O_2 a partir de la cual disminuyera la velocidad de decoloración. Este comportamiento en principio podría estar

directamente relacionado con el cambio en la especie reactiva involucrada en la degradación de la materia orgánica discutido previamente. En este contexto, la especie reactiva alternativa debería tener en principio una tendencia mucho menor a reaccionar con el H_2O_2 que los radicales HO^\bullet .

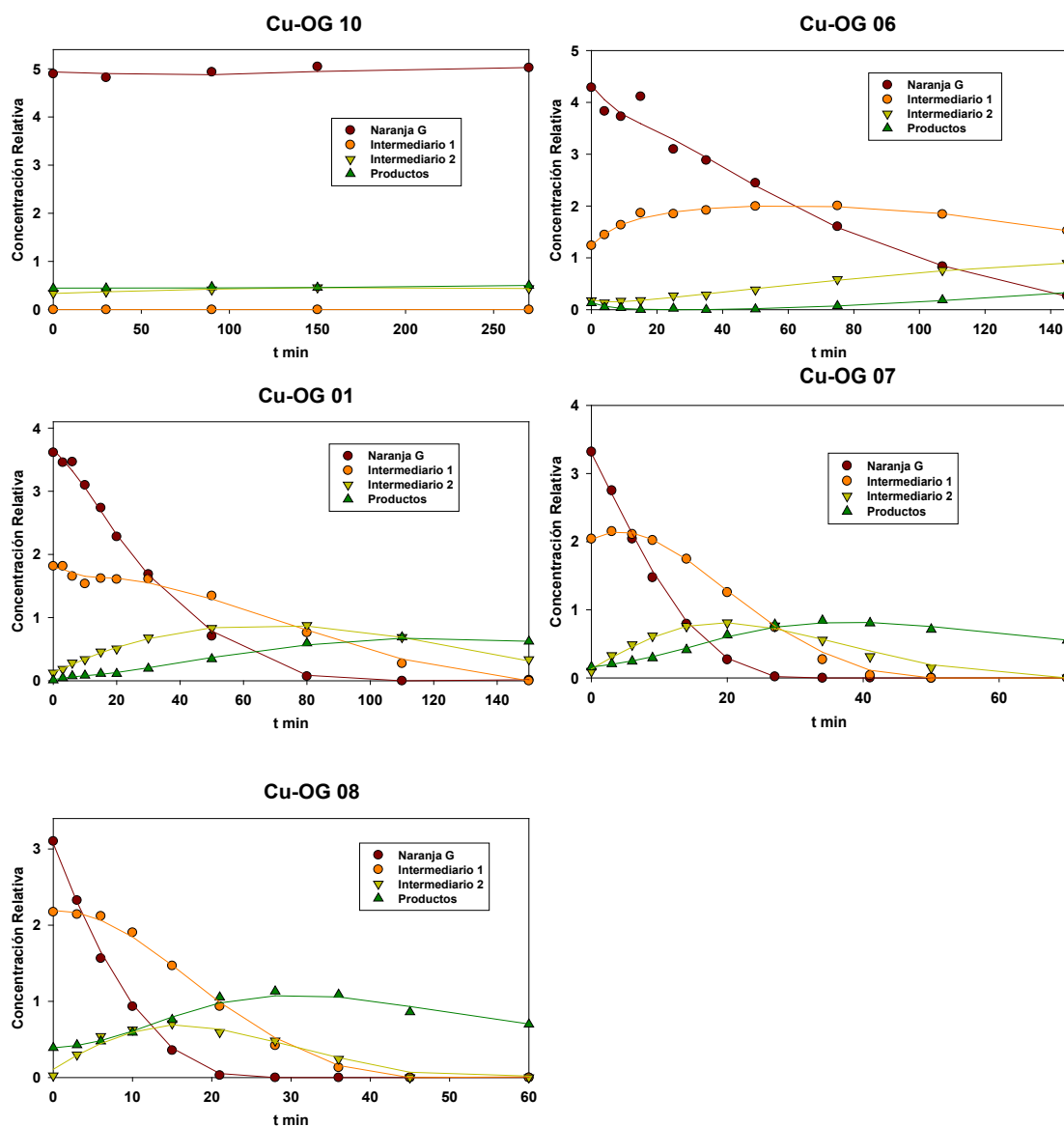


Figura 5-61. Perfiles de concentración obtenidos mediante MCR-ALS para diferentes concentraciones iniciales de oxidante.

Es importante señalar que, a pesar de la ineficacia del metanol para detener completamente la reacción desde la toma de la muestra hasta su posterior análisis, la interpretación del conjunto de datos espectroscópicos con la ayuda del algoritmo MCR-ALS modificado permitió extraer valiosa información acerca de la influencia de las condiciones operativas sobre las tendencias cinéticas globales.

5.4. Conclusiones

En el presente Capítulo se comprobó la existencia de diferentes complejos entre el Cu(II) y dos de los colorantes empleados como contaminantes modelo. Los complejos se caracterizaron desde el punto de vista espectroscópico tanto en presencia como en ausencia de peróxido de hidrógeno. Asimismo, como parte de los estudios de especiación, se obtuvieron las funciones de distribución para los colorantes en condiciones relevantes para los estudios cinéticos.

En una segunda etapa se analizó la influencia de diferentes condiciones iniciales de reacción sobre las velocidades de tratamiento. En las condiciones estudiadas, para los sistemas conteniendo Cu(II) y Negro de Amido se comprobó que los complejos de Cu(II)/AB formados no conllevan a una pérdida importante de la actividad catalítica del metal, en claro contraste con lo que se observa para sistemas similares en los que se emplea Fe(III) como catalizador. A partir de la evidencia obtenida en los estudios de complejación aquí presentados, como hipótesis para explicar las diferencias de comportamiento previamente mencionadas se plantea que, a diferencia de lo que ocurre para los complejos formados entre el Fe(III) y diferentes ligandos orgánicos, el peróxido de hidrógeno es capaz de ingresar con facilidad en la esfera de coordinación del Cu(II). Este resultado tiene importantes implicancias desde un punto de vista tecnológico ya que muestra que, en ausencia de radiación, los sistemas basados en el empleo de cobre como catalizador permiten alcanzar grados de mineralización muy superiores a los sistemas basados en el empleo de hierro, para los cuales la complejación del catalizador debida a

productos formados durante el tratamiento conlleva a grados de mineralización muy pequeños.

Tanto los estudios de complejación como los ensayos cinéticos mostraron que, para valores de pH cercanos a la neutralidad, el metanol no logra detener de manera efectiva la oxidación de la materia orgánica por parte del H_2O_2 . Además, para el dominio experimental analizado, la dependencia de las velocidades de tratamiento con la concentración de H_2O_2 sugiere que la especie reactiva dominante en el mecanismo de descomposición de los colorantes no es capturada por el peróxido de hidrógeno. Ambos resultados sugieren la participación de una especie distinta al radical OH^\bullet en el mecanismo de oxidación de la materia orgánica que, de acuerdo a estudios publicados recientemente, podría ser el catión Cuprilo generalmente representado como Cu(III) .

Finalmente cabe destacar que, debido la existencia de diferentes formas ácido-base para algunos de los colorantes ensayados y a la facilidad del Cu(II) para formar diferentes complejos con los mismos, el análisis univariado de los resultados obtenidos por espectrofotometría UV-vis o por HPLC no resulta sencillo para este tipo de sistemas. Por este motivo, el empleo de técnicas quimiométricas resulta promisorio. En particular, la aplicación del algoritmo MCR-ALS modificado resultó de gran utilidad ya que permitió extraer valiosas conclusiones acerca de las características espectrales más importantes y de los perfiles de concentración (tanto de equilibrio como cinéticos) para distintos grupos de ensayos. En este contexto, el desarrollo de nuevos algoritmos que permitan extender la aplicación de estas técnicas a sistemas cada vez más complejos reviste particular interés.

5.5. Bibliografía

- [1] Iboukhoullef H., Amrane A., Kadi H. (2013). Microwave-enhanced Fenton-like system, Cu (II)/H₂O₂, for olive mill wastewater treatment. *Environmental technology* 34(7), 853-860.
- [2] Santos-Juanes L., Amat A.M., Arques A. (2017). Strategies to Drive Photo-Fenton Process at Mild Conditions for the Removal of Xenobiotics from Aqueous Systems. *Current Organic Chemistry* 21, 1-10.
- [3] Forgacs E., Cserhatia T., Orosb G. (2004). Removal of synthetic dyes from wastewaters: a review. *Environment International* 30, 953– 971.
- [4] Alok Bokare D., Choi W (2014). Review of iron-free Fenton-like systems for activating H₂O₂ in advanced oxidation processes. *Journal of Hazardous Materials* 275, 121–135.
- [5] Ciésła P., Kocot, P., Mytych P., Stasicka Z. (2004). Homogeneous photocatalysis by transition metal complexes in the environment. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 224, 17–33
- [6] Nichela D., Berkovic A.M., Constante M. R., Juliarena M. P., Garcia Einschlag F. S. (2013). Nitrobenzene degradation in Fenton-like systems using Cu(II) as catalyst. Comparison between Cu(II) - and Fe(III)-based systems. *Chemical Engineering Journal* 228, 1148–1157
- [7] Lee H., Lee H., Lee C. (2014). Degradation of diclofenac and carbamazepine by the copper(II)-catalyzed dark and photo-assisted Fenton-like systems. *Chemical Engineering Journal* 245, 258–264.
- [8] Fei B., Yan Q., Wang J., Liu Q., Long J., Li Y., Shao K., Su Z., Sun W. (2014). Green Oxidative Degradation of Methyl Orange with Copper(II) Schiff Base Complexes as Photo-Fenton-Like Catalysts. *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* 640, 2035–2040.
- [9] Delfín Pazos A., Pineda Arellano C.A., Silva Martínez. S. Degradación del AEDT y los complejos Cu(II)-AEDT y Cr(III)-AEDT mediante los procesos Fenton y foto-Fenton asistido con radiación solar en soluciones acuosas. *Revista Internacional de Contaminación Ambiental* 25, 239-246, 2009.

- [10] McCrady J.K., Chapman G.A. (1979). Determination of copper complexing capacity of natural river water, well water and artificially reconstituted water. *Water Research* 13, 143-150.
- [11] Moffett J.W., Zika R.G. (1987). Reaction kinetics of hydrogen peroxide with copper and iron in seawater. *Environmental Science and Technology* 21, 804–810.
- [12] Stiff M.J. (1971). Copper/bicarbonate equilibria in solutions of bicarbonate ion at concentrations similar to those found in natural water. *Water Research* 5, 171-176.
- [13] Baran E.J. (1995), *Química Bioinorgánica*, McGraw-Hill, Madrid.
- [14] Nichela D., Berkovic A.M., Constante M. R., Juliarena M. P., Garcia Einschlag F. S. (2013). Nitrobenzene degradation in Fenton-like systems using Cu (II) as catalyst. Comparison between Cu(II)- and Fe (III)-based systems. *Chemical Engineering Journal* 228, 1148–1157
- [15] Nejati K., Rezvani Z., Massoumi B. (2007). Syntheses and investigation of thermal properties of copper complexes with azo-containing Schiff-base dyes. *Dyes and Pigments* 75, 653-657
- [16] Nejati K. (2000). Synthesis and characterization of a series of copper(II) complexes with azo-linked salicylalimine Schiff base ligands. Crystal structure of Cu5PHAZOSALTNP•CHCl₃. A.A. *Polyhedron* 19, 607–613.
- [17] Islam M., Mondal P., Mondal S., Mukherjee S., Anupam S., Mubarak M., Manidipa P. (2010). Use of a New Polymer Anchored Cu(II) Azo Complex Catalyst for the Efficient Liquid Phase Oxidation Reactions. *Journal of Inorganic Organometallic Polymer* 20, 87–96.
- [18] Lee H., Sedlak D., Lee C. (2013). pH-Dependent reactivity of oxidants formed by iron and copper-catalyzed decomposition of hydrogen peroxide. *Chemosphere* 92, 652–658.
- [19] Ninh A., Xing G., Miller C., Waite D. (2013). Fenton-like copper redox chemistry revisited: Hydrogen peroxide and superoxide mediation of copper-catalyzed oxidant production. *Journal of Catalysis* 301, 54–64.
- [20] Somma S. (2016). *Estudio de la degradación de colorantes mediante el empleo de procesos tipo-Fenton utilizando Cu(II) como catalizador*. Tesina de grado, Facultad de Ciencias Exactas, Universidad Nacional de La Plata.
- [21] Constante M.R. (2017). *Aplicación de métodos de Resolución Multivariada de Curvas para el estudio de las cinéticas y los mecanismos de degradación de colorantes en Procesos*

Avanzados de Oxidación. Tesis Doctoral, Facultad de Ciencias Exactas, Universidad Nacional de La Plata.

[22] García Einschlag F., Costante M. (2016). *Registro de Propiedad Intelectual: "CONSTRAINSHAPES": Obra de Software*. Registro: Dirección Nacional del Derecho de Autor. Expediente N°: 5299136

CAPÍTULO 6

CONCLUSIONES GENERALES Y PERSPECTIVAS FUTURAS

6. CONCLUSIONES GENERALES Y PERSPECTIVAS FUTURAS

En el presente trabajo de Tesis Doctoral se evaluaron distintas estrategias para operar sistemas tipo-Fenton a valores de pHs cercanos a la neutralidad. Debido a la complejidad de los sistemas investigados, muchos aspectos debieron tenerse en cuenta para hacer una evaluación completa de los desempeños de estos procesos en diferentes condiciones operativas y establecer la configuración más adecuada para tratar una determinada matriz de contaminantes acuosos. En este contexto cabe destacar que, debido a la interacción entre diferentes factores, la selección de una condición de trabajo determinada puede mejorar uno o más parámetros del sistema pero al mismo tiempo empeorar otros, a veces en tal medida que la eficiencia global puede verse seriamente comprometida.

A pesar de las diferentes alternativas de tratamiento exploradas en los capítulos previos, hay ciertos aspectos que atraviesan todos los enfoques. Uno de ellos son los diferentes equilibrios que pueden existir entre el catalizador y distintas especies presentes en solución, tales como los sustratos a degradar, el oxidante, aditivos empleados para incrementar las velocidades globales del proceso o incluso intermediarios de reacción generados en el transcurso del tratamiento. Las propiedades fisicoquímicas de diferentes contaminantes pueden ser muy variadas por lo que resulta conveniente realizar, en primera instancia, un estudio particular para cada contaminante. A su vez, la presencia de un aditivo puede alterar las propiedades redox del metal e impactar negativamente sobre su ciclo catalítico. Por otra parte, el pH de trabajo determina los valores de las constantes condicionales asociadas a diversos equilibrios presentes en el medio de reacción y por lo tanto juega un rol clave en la especiación de los reactivos, especialmente del catalizador. Finalmente, es necesario hacer un análisis exhaustivo de las funciones de distribución para las especies involucradas en un amplio rango de valores de pH debido a que éste parámetro puede variar notablemente a lo largo del tratamiento. Por estas razones, todos los casos investigados involucraron estudios espectroscópicos en diferentes condiciones de trabajo con el fin de caracterizar posibles interacciones con capacidad para alterar la

especiación del catalizador y, en algunos casos, afectar sustancialmente su actividad catalítica.

Los sistemas estudiados durante el desarrollo de la Tesis abarcaron tres estrategias diferentes para el tratamiento oxidativo de contaminantes. En el Capítulo 3 se evaluó la posibilidad de utilizar compuestos aromáticos para mantener al Fe(III) en solución. Los complejos formados resultaron altamente estables frente a la reducción del catión metálico por vías térmicas, inactivando así la generación de especies reactivas en sistemas tipo-Fenton. Asimismo, los estudios mostraron que, a diferencia de los compuestos alifáticos, la eficiencia para estimular la fotoproducción de Fe(II) por parte de los complejos férricos formados con este tipo de sustratos aromáticos es muy baja. Por lo tanto, si bien esta estrategia podría utilizarse para algunos casos especiales, en general el empleo de 2-hidroxi-derivados del ácido benzoico como aditivos para el tratamiento de contaminantes en sistemas tipo-Fenton o foto-Fenton no resulta conveniente. No obstante, las investigaciones realizadas para profundizar la comprensión del sistema y arribar a la conclusión anterior, han resultado muy valiosas en sí mismas, debido a que permitieron dilucidar aspectos claves del mecanismo y establecer de manera detallada el peso relativo de diferentes factores que gobiernan el comportamiento cinético del sistema y los tiempos de degradación observados en diferentes condiciones operativas.

En el capítulo 4 se utilizaron sustancias bio-orgánicas, derivadas de residuos urbanos de poda y jardinería, como aditivo para la degradación de distintos contaminantes mediante procesos foto-Fenton modificados. Las sustancias mencionadas, que poseen una estructura similar a la de los ácidos húmicos, tienen la capacidad de complejar al Fe(III) y mantenerlo en solución a valores de pH cercanos a la neutralidad. Para el caso particular del sustrato Tiabendazol, la evidencia experimental muestra que hay una mejora en los tiempos de tratamiento mediante la técnica foto-Fenton. Los estudios de interacción realizados con este sustrato sugieren que probablemente ocurra un acercamiento entre el contaminante poco soluble y el punto de generación de las especies reactivas responsables de la degradación de la materia orgánica. Esta estrategia resultó muy efectiva y sugiere la necesidad de profundizar las investigaciones en esta dirección. En

particular, en este sistema se hicieron ensayos a una escala mayor que la del laboratorio y empleando luz solar como fuente de irradiación para disminuir sustancialmente los costos de tratamiento. Finalmente es importante señalar que muchas especies habitualmente presentes en aguas naturales generalmente afectan negativamente el desempeño de los sistemas Fenton de forma muy significativa. Sin embargo, los resultados muestran que, para el sistema de tratamiento estudiado, el impacto de estas especies no representa un problema insuperable.

En el capítulo 5 se decidió emplear como catalizador al Cu(II) en lugar del Fe(III). El Cu(II) ha sido mucho menos estudiado que el Fe(III) debido, entre otras cosas, a que posee una mayor toxicidad y una actividad catalítica mucho menor a temperatura ambiente. No obstante, el Cu(II) posee una solubilidad mucho mayor que la del Fe(III) a valores de pH cercanos a la neutralidad y además se ha reportado recientemente que, para temperaturas mayores a 35 o 40 °C, las energías de activación para los sistemas Cu(II)/H₂O₂ son mucho mayores que para los sistemas Fe(III)/H₂O₂. En este contexto, se ejecutaron ensayos en diferentes condiciones experimentales que mostraron tiempos de tratamiento aceptables para concentraciones relativamente bajas de Cu(II), valores de pH cercanos a 6,5 y temperaturas de trabajo cercanas a los 70 °C. Dado que muchos procesos de producción en diferentes industrias alcanzan temperaturas en las que la actividad catalítica del Cu(II) cobra relevancia, se podría aprovechar este aspecto para el tratamiento de los efluentes generados sin los costos adicionales asociados al calentamiento. Por otro lado, las investigaciones presentadas en este capítulo mostraron la importancia del conocimiento de la muy rica y variada química de coordinación del Cu(II) para el análisis de los procesos de tratamiento Cu(II)/H₂O₂. En este contexto resulta muy importante destacar la facilidad con la que el peróxido de hidrógeno puede ingresar en la esfera de coordinación del Cu(II) y participar en la formación de distintos complejos de Cu(II). Este hecho reviste particular importancia puesto que las velocidades de degradación de los sustratos investigados muestran que la formación de estos complejos no afecta sustancialmente la capacidad del sistema Cu/H₂O₂ para generar especies oxidantes. Este comportamiento se diferencia notablemente del observado para los

sistemas Fe(III)/H₂O₂ (Capítulo 3) en los que la formación de complejos estables con el catalizador prácticamente bloquea el proceso de mineralización en ausencia de irradiación. En este sentido, los sistemas Cu/H₂O₂ operados con concentraciones de catalizador relativamente bajas, en condiciones de pH cercanas a la neutralidad y a temperaturas moderadas presentan un excelente potencial tecnológico para el tratamiento de mezclas de colorantes en concentraciones relativamente altas para las cuales el empleo de radiación no resulta de utilidad.

Un aspecto muy interesante, observado para los sistemas investigados en el presente trabajo de Tesis Doctoral, es que los scavengers habitualmente empleados para bloquear la reacción de Fenton a valores de pH cercanos a 3,0 no lograron detener eficientemente los procesos de oxidación para valores de pH por encima de 5,5. En consecuencia, la evidencia experimental obtenida sugiere que, tanto en presencia de Fe(III) como de Cu(II), para valores de pH cercanos a la neutralidad la importancia relativa del radical HO• en los mecanismos de oxidación de la materia orgánica decrece considerablemente. En particular, recientemente varios autores han sugerido que para los sistemas Fe(III)/H₂O₂ y Cu(II)/H₂O₂ las especies Ferrilo (FeO⁺²) y Cuprilo (Cu⁺³), respectivamente, participan como oxidantes alternativos responsables de la degradación de la materia orgánica para valores de pH cercanos a la neutralidad.

Finalmente vale la pena destacar que las herramientas numéricas empleadas para el análisis de datos espectroscópicos multivariados han sido muy valiosas para la interpretación de resultados obtenidos en diferentes condiciones operativas y alcanzar, desde el punto de vista básico, un mayor entendimiento de la complejidad fisicoquímica inherente a los sistemas Fenton. Para los sistemas investigados, los métodos de resolución multivariada permitieron dilucidar tanto detalles relacionados con las interacciones existentes entre las diferentes especies presentes en las mezclas de reacción como aspectos cinéticos y mecanísticos que determinan el desempeño de los procesos de tratamiento. En este contexto, varias de las herramientas empleadas fueron refinadas a lo largo del presente trabajo de Tesis y los resultados obtenidos sugieren la importancia de continuar con la adaptación de las metodologías existentes, así como también con el

desarrollo de nuevas técnicas que permitan extraer conclusiones para sistemas con niveles de complejidad creciente.